



Ph.D-FSTC-13-2009  
Fakultät für Naturwissenschaften, Technologie und Kommunikation

## DISSERTATION

verteidigt am 20/11/2009 in Luxemburg

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER UNIVERSITÄT LUXEMBURG

IN PHYSIK

von

**Martine Philipp**

geboren am 8. März 1982 in Luxemburg

NICHTGLEICHGEWICHTSPHÄNOMENE, STRUKTURBILDUNG UND  
GRENZFLÄCHENEINFLÜSSE  
IN NETZWERKBILDENDEN SYSTEMEN  
AUS OPTISCHER UND AKUSTISCHER SICHT

### Prüfungskommission

Dr. Dr. h.c. Jan Kristian Krüger, Betreuer  
*Professor, Université du Luxembourg*

Dr. Roland Sanctuary, Vorsitzender  
*Professor, Université du Luxembourg*

Dr. Wulff Possart, Stellvertretender Vorsitzender  
*Professor, Universität des Saarlandes*

Dr. Tim Salditt  
*Professor, Universität Göttingen*

Dr. Jürgen Schreiber  
*Professor, Fraunhofer-Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren, Institutsteil Dresden*



# Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Dr. h.c. Jan Kristian Krüger möchte ich für die so vielseitige und lehrreiche Unterstützung während meiner Promotion herzlichst danken. Während dieser Zeit hat er durch zahlreiche tiefgründige und breit gefächerte Fachdiskussionen und die Einbeziehung meiner Person in internationale Kooperationen meine wissenschaftliche Arbeitsweise wesentlich geprägt. Seine eigene fachliche Neugier hat er in geschickter Weise dazu benutzt, die meinige immer wieder zu ermuntern, so dass ich zunehmend auch schwierigere Herausforderungen der Naturwissenschaften, insbesondere der Physik, annahm. Ohne die wissenschaftliche Freiheit, seinen hohen persönlichen Einsatz und dem mir entgegengebrachten Vertrauen während aller fachlichen „Höhen und Tiefen“ wäre mir dies kaum gelungen. Als besonderes Zeichen des Vertrauens mir gegenüber möchte ich die von ihm geförderte Einladung zu einem Hauptvortrag auf eine Phononen Spektroskopie Fachtagung in Puszczykowo, Polen hervorheben.

Prof. Dr. Roland Sanctuary, der meine ersten universitären Schritte hochengagiert mit pädagogisch ausgezeichneten Physikvorlesungen begleitet hatte, unterstützte mich in den vergangenen drei Jahren durch manches Fachgespräch. Für die intensiven Diskussionen im Kontext gemeinsamer Publikationen bin ich ihm sehr verbunden. Ein weiteres Dankeschön gilt ihm für die Annahme des Vorsitzes der Promotionsjury.

Prof. Dr. Wulff Possart (Universität des Saarlandes, Saarbrücken) möchte ich für die aufschlussreichen Fachdiskussionen im Zusammenhang mit meiner Dissertation ganz herzlich danken. Ihm verdanke ich die Sensibilisierung gegenüber den wichtigen werkstoffwissenschaftlichen Sichtweisen, die gelegentlich in der Physik vergessen werden. Seine Erläuterungen zur Berechnung von spezifischen Refraktivitäten im Falle von Reaktivsystemen waren für mich äußerst hilfreich. Seine prompte und intensive Unterstützung bei den unerlässlichen Infrarotmessungen wird mir in bester Erinnerung bleiben.

Über die schon genannten Mitglieder des comité d'encadrement de thèse hinaus danke ich Prof. Dr. Tim Salditt (Institut für Röntgenphysik, Universität Göttingen) für sein Engagement.

Weiterhin danke ich Dr. Ulrich Müller für die vielfältige Unterstützung im Verlaufe meiner Doktorarbeit, sein konstruktiv-kritisches Hinterfragen mancher Ergebnisse und schließlich für die herzliche und unkomplizierte Zusammenarbeit.

Dr. Carsten Wehlack (Universität des Saarlandes, Saarbrücken) hatte trotz seines äußerst engen Zeitplans stets ein offenes Ohr für meine Fragen bezüglich der Auswertung und vor allem der Interpretation der Infrarotspektren. Sein breites Hintergrundwissen im Bereich der Werkstoffwissenschaften und insbesondere im Bereich der Epoxide hat mir aus manchem Interpretationsengpass geholfen.

Dr. Jörg Baller war mir, was die Physik der Epoxide und die Kalorimetrie betrifft, immer ein kompetenter und engagierter Gesprächspartner.

C'est un grand plaisir pour moi d'avoir pu encadrer la thèse de master de Pierre-Colin Gervais pendant ces derniers mois. Son zèle, son habileté et surtout son esprit positif ont rendu à notre coopération un caractère particulièrement amical.

I want to thank the PhD students Bartosz Zieliński and Matthieu Thomassey especially for all the interesting discussions and their good humour.

Allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Dr. Markus Ziehmer, Dipl.-Chem. Olga Astasheva und den Bachelor-Studenten Florimond Collette und Rick Dannert gilt ein großes Dankeschön für die erfolgreiche Zusammenarbeit während der letzten Jahre. Für die Hilfe bei den unvermeidlichen administrativen Tätigkeiten und die angenehmen Gespräche möchte ich unserer Sekretärin Astrid Tobias herzlich danken. Den Technikern Ernest Apel und Robert Wagner gilt mein Dank für technische Ratschläge und Hilfen.

Weiterhin möchte ich mich bei den noch nicht erwähnten Partnern aus Deutschland, Frankreich, Spanien und den USA bedanken. Dr. Bernd Wetzel (Institut für Verbundwerkstoffe, Kaiserslautern/SchaeferRolls, Renningen) für die Dispergierung der Aluminiumoxid Nanopartikel im Epoxidharz, die Einführung in die ingenieurwissenschaftliche Sichtweise zu Nanokompositen und ganz persönlich für seine freundschaftliche Umgangsart. Dr. Rafael Jiménez Riobóo (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid) für alle spannenden Diskussionen, sei es über Strukturbildung in hochprozentigem Alkohol (Ethanol), Wissenschaftspolitisches, spanische Kultur und schließlich für seine freundschaftliche Art. Dr. Martin Ostermeyer (Anton Paar OptoTec, Seelze) für das Aufrüsten der Refraktometer, das unkomplizierte Übermitteln wichtiger Hintergrundinformationen zur Refraktometrie und seine Unterstützung bei den Messungen

mittels Polarimeter. Prof. Dr. Madeleine Djabourov (Ecole supérieure de physique et chimie industrielle, Paris), Prof. Dr. John Kieffer (University of Michigan, Ann Arbor), Prof. Dr. Pierre Seck (Universität Luxemburg/Université Paul Verlaine, Metz) und Prof. Dr. Michael Veith (Institut für Neue Materialien, Saarbrücken) möchte ich für die kompetenten interdisziplinären Hinweise danken, die zu einer deutlichen Wertsteigerung mancher Interpretationen in meiner Dissertation geführt haben. A Prof. Dr. Patrick Alnot (Université Henri Poincaré, Nancy) un grand merci d'avoir suivi ma thèse avec une main toujours bienveillante.

Meinen früheren Mitstudierenden des SaarLorLux Studiengangs, insbesondere Béatrice Hallouët und Dr. Ravindrakumar Bactavatchalou danke ich für manche interessante Diskussion. Des Weiteren danke ich meiner Familie für die Unterstützung und das Verständnis während meiner Promotion.

Schließlich danke ich der Universität Luxemburg und den luxemburger Institutionen Fonds National de la Recherche und Ministère de la Culture, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche mir die Möglichkeit und die finanziellen Mittel gegeben zu haben, an der Universität Luxemburg meine Promotion durchführen zu können.

Im September 2009,  
Martine Philipp



# Beschreibung der wichtigsten Symbole

Bezeichnung	Beschreibung
$N_A$	Avogadro-Zahl
$n$	Molanzahl
$m$	Masse
$M$	Molmasse
$\lambda_0$	Vakuumwellenlänge des Lichtes
$n_{\lambda_0}$	Brechungsindex für Wellenlänge $\lambda_0$
$K_{\lambda_0}$	Extinktionsindex für Wellenlänge $\lambda_0$
$\underline{\underline{\varepsilon}}$	Tensor der relativen dielektrischen Permittivität
$\underline{\underline{\alpha}}$	Tensor der elektronischen Polarisierbarkeit
$R, r$	Molare/spezifische Refraktivität
$\rho$	Massendichte
$\vec{E}_i, \vec{E}_s$	Einfallender/gestreuter elektrischer Feldvektor
$\vec{k}_{i,s}, \Omega_{i,s}$	Wellenvektor/Kreisfrequenz des einfallenden/gestreuten $\vec{E}$ -Feldes
$\vec{q}$	Wellenvektor des akustischen Phonons
$\Lambda$	Wellenlänge des akustischen Phonons
$\omega_{L,T}, f_{L,T}$	Kreisfrequenz/Frequenz des longitudinalen/transversalen Phonons
$v_{L,T}$	Longitudinale/transversale Hyperschallgeschwindigkeit
$\Gamma_{L,T}$	Dämpfung des longitudinalen/transversalen Phonons
$\underline{\underline{c}}$	Tensor der elastischen Moduln (Voigt Notation)
$\underline{\underline{\eta}}$	Tensor der Viskositäten (Voigt Notation)
$\tau$	Relaxationszeit





# Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 .....	1
Einleitung .....	1
Kapitel 2 .....	5
Grundlagen zu isostrukturellen Nichtgleichgewichtsphasenübergängen.....	5
Kapitel 3 .....	11
Messmethoden.....	11
3.1 Vorbemerkungen.....	11
3.2 Infrarot Spektroskopie.....	14
3.3 Refraktometrie.....	15
3.3.1 Beziehung des Brechungsindex zu mikroskopischen Eigenschaften .....	15
3.3.2 Funktionsweise des Refraktometers.....	19
3.4 Brillouin Spektroskopie.....	21
3.4.1 Einige grundlegende Aspekte.....	21
3.4.2 Spektralverteilung des Brillouin Streulichtes.....	25
3.4.3 Raster Brillouin Mikroskopie.....	29
Kapitel 4 .....	33
Zur Polymerisation von Epoxiden und Epoxid/Aluminiumoxid Nanokompositen: Grundlagen und erste Ergebnisse.....	33
4.1 Vorstellung der Komponenten der Epoxide und Nanokomposite .....	33
4.1.1 Härter und Harze .....	33
4.1.2 Nanopartikel .....	36
4.2 Probenpräparation .....	37
4.3 Reaktionsmechanismen des Epoxides.....	38
4.3.1 Bekannte Reaktionsmechanismen.....	38
4.3.2 Polymerisationsgrad verschiedener Zusammensetzungen der Epoxide.....	40
4.4 Einfluss des Wassers .....	48
4.5 Dimensionsbeschränkung und Transportprozesse in Epoxid/Aluminiumoxid Systemen ...	50
4.6 Transportprozesse und Strukturbildung am Beispiel eines geschichteten Nanokomposits ..	57
Kapitel 5 .....	69
Kopplung phänomenologischer Messgrößen an isostrukturelle Nichtgleichgewichtsphasen- übergänge in netzwerkbildenden Systemen .....	69
5.1 Chemische Netzbildung und begleitende isostrukturelle Phasenübergänge in Epoxiden und Epoxid/Siliziumdioxid Nanokompositen .....	70
5.1.1 Die Phasenübergänge aus optischer Sicht.....	70
5.1.2 Die Phasenübergänge und Grenzflächeneinflüsse in Epoxid/Siliziumdioxid Nanokompositen.....	82
5.1.3 Die Phasenübergänge aus Sicht der mechanischen Anharmonizität.....	87

5.2 Thermisch induzierte Netzbildung eines Gelatine-basierten Gels .....	92
5.2.1 Kaisers Glyzerigelatine .....	92
5.2.2 Gelation der Kaisers Glyzerigelatine .....	95
5.2.3 Tieftemperaturübergänge der Kaisers Glyzerigelatine .....	99
Kapitel 6 .....	111
Makroskopische Interphasenbildung, Transportprozesse und isostrukturelle Phasenübergänge in geschichteten Epoxidedukten .....	111
Kapitel 7 .....	125
Die isostrukturellen Nichtgleichgewichtsphasenübergänge der Epoxid/Siliziumdioxid Nanokomposite aus Sicht der generalisierten Cauchy Relation.....	125
7.1 Einfluss der Siliziumdioxid Nanopartikel auf den hochfrequenzgeklebten Schermodul während der Netzbildung .....	125
7.2 Generalisierte Cauchy Relation.....	127
Kapitel 8 .....	135
Zusammenfassung.....	135
Kapitel 9 .....	139
Anhang: Strukturbildung in DETA/Wasser Mischungen .....	139
9.1 Schalleigenschaften gut gemischter DETA/Wasser Mischungen.....	139
9.2 Mischungsverhalten und Interphasenbildung einer DETA/Wasser Probe.....	142
9.2.1 Optische Beobachtungen.....	142
9.2.2 Akustische Beobachtungen .....	145
Literaturverzeichnis.....	155

# Kapitel 1

## Einleitung

In der vorliegenden Dissertation wird der Versuch unternommen, grundlegende Probleme von isostrukturellen Phasenübergängen [1-12] im isotropen Zustand jenseits des Gleichgewichtes am Beispiel technologisch relevanter Polymermaterialien im Verlaufe ihrer Entstehung zu untersuchen und im Kontext mit den sich entwickelnden phänomenologischen Eigenschaften zu diskutieren. Im Zentrum des Interesses steht die polymere Netzbildung in Epoxiden und die sie begleitenden Nichtgleichgewichtsprozesse [5, 13] wie der chemisch induzierte Sol/Gel Übergang und Glasübergang [1, 2, 10, 11, 14-16]. Beide Transformationsprozesse sind unter der gegebenen Voraussetzung einer stattfindenden Polymerisation Nichtgleichgewichtsphasenübergänge. Dabei darf nicht übersehen werden, dass der Polymerisationsprozess als solcher schon als eine kontinuierliche Sequenz von Nichtgleichgewichtsphasenübergängen aufgefasst werden kann [5, 13]. Es sind natürlich die im Verlaufe der Polymerisation und insbesondere der Netzbildung bewirkten neuen makromolekularen Strukturen, die den erwünschten technologischen Nutzen hervorrufen [17-22].

Die Gelbildung und die Glasbildung sind im Prinzip markante Ereignisse im Verlauf der Netzbildung, deren Wirkung auf die phänomenologischen Eigenschaften auf dem Hintergrund des kontinuierlichen Polymerisationsvorganges nicht einfach detektierbar und interpretierbar sind. Hinzu kommt, dass beide Transformationsphänomene inhärente Ähnlichkeiten haben, sie also ihrer Natur nach nicht einfach gegeneinander abzugrenzen sind. Hervorstechendes Merkmal im Verlaufe beider Transformationen ist das Auftreten einer signifikanten Änderung der statischen Schersteifigkeit. Vom Sol aus betrachtet, tritt beim Sol/Gel Übergang erstmals überhaupt statische Schersteifigkeit auf. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, dass die Abwesenheit von statischer Schersteifigkeit ein herausragendes und geradezu definitorisches Merkmal von Flüssigkeiten im Vergleich zu Kristallen ist [9].

P.-G. De Gennes hat perkolierte Gele daher auch als „weiche Gläser“ bezeichnet [2]. Die Einführung des Begriffes des weichen Glases weist auf die deutliche Ähnlichkeit des Scherverhaltens beim Sol/Gel Übergang und beim thermischen Glasübergang hin [1, 2, 10, 11,

14-16]. Die Ursachen für das Auftreten dieser Schersteifigkeit sind allerdings unterschiedlich. Während das Auftreten der Schersteifigkeit beim Sol/Gel Übergang auf einen kritischen Grad an molekularer Vernetzung (Perkolation) zurückgeführt wird, bringt man sie beim thermischen Glasübergang mit dem Auftreten einer kritischen Packungsdichte (random closed packing [11]) in Zusammenhang.

Es ist eine Besonderheit vernetzender Polymere, wie beispielsweise der Epoxide, dass bei hinreichendem Vernetzungsgrad beide Transformationsphänomene nacheinander auftreten können. Das bedeutet, dass die Entwicklung der Schersteifigkeit während des chemisch induzierten Glasübergangs, im Gegensatz zum thermischen Glasübergang in Flüssigkeiten, nicht unbedingt aus der Null heraus erfolgt. Insofern hat der chemisch induzierte Glasübergang in Netzwerk bildenden Polymeren Ähnlichkeit mit dem Glasübergang in so genannten Orientierungsgläsern [16]: auch bei diesen Gläsern kommt der Glasübergang in der Anomalie eines Schermoduls zum Ausdruck, die als Zusatz auf der von Null verschiedenen Hintergrundschersteifigkeit erscheint.

Es ist eines der Ziele der vorliegenden Dissertation beide Umwandlungsphänomene messtechnisch genauer zu erfassen, um die Interpretation beider Phänomene verschärfen zu können. Die Wirkung des Nichtgleichgewichtspolymerisationsprozesses könnte sich insbesondere an den isostrukturellen Phasenübergängen auf die elastischen Eigenschaften niederschlagen. Diesem Fragenkomplex wird in der vorliegenden Dissertation durch die Untersuchung der generalisierten Cauchy Relation [16, 23-28] und der Entwicklung der akustischen Anharmonizität über die Modul-Dichte Beziehung besonders Rechnung getragen [16, 26, 29].

Ein anderer für die Entwicklung der makromolekularen Netzwerkstruktur und der Ausbildung der sie begleitenden isostrukturellen Phasenübergänge wichtiger Parameter ist die Zusammensetzung von Harz und Härter. Besonderes Augenmerk wird in diesem Kontext auf das Zusammenspiel von chemisch induziertem Sol/Gel und Glasübergang gerichtet. Die Ausbildung der chemischen Netzwerkstruktur wird dabei mit Hilfe der Infrarot Spektroskopie [30] und die begleitende Entwicklung der Phasenübergänge mit dem Instrument der hochempfindlichen Refraktometrie analysiert und diskutiert. In diesem Zusammenhang kommt der Gültigkeit einer strengen Brechungsindex-Massendichte Beziehung im Sinne der Lorentz-Lorenz Gleichung [31-35] erhebliche Bedeutung zu.

Die Klärung der Phasenübergangsproblematik im gewählten Modellsystem Epoxid wird dadurch erschwert, dass das Material zur Entmischung und im Verlaufe der Polymerisation laut

Literatur [17, 18, 36-41] zur Ausbildung weiterer Heterogenitäten und Inhomogenitäten auf mesoskopischer Skala neigt. Durch Aufbau eines speziellen Schichtungsexperiments von Härter auf Harz und durch Untersuchung der von der Grenzfläche ausgehenden räumlich-zeitlichen Entwicklung der Netzwerkstruktur wird versucht, einschlägige Informationen über Transportprozesse und Strukturbildung zu erhalten [42, 43]. Als neues experimentelles Instrument wird die Raster Brillouin Mikroskopie eingesetzt [42-44].

Von besonderer technischer Relevanz und gleichzeitig hohem grundsätzlichen Interesse ist die Wirkung von gezielt ins Epoxid eingebrachten Störungen in Form von Nanoteilchen [21, 22, 43, 45-59]. Die die Nanopartikel umgebenden so genannten Interphasen modifizieren und komplizieren den Netzbildungsprozess und die Ausbildung begleitender Phasenübergänge. Langlebige metastabile neue Morphologien und Eigenschaften werden dadurch ermöglicht. Die vorliegende Arbeit greift diesen Aspekt auf und geht der Frage nach, inwieweit die Mischabfolge von Nanoteilchen, Harz und Härter die Eigenschaften des fertig polymerisierten Epoxids und seiner transienten Zwischenzustände beeinflusst [45]. Von dieser Frage abgeleitet wird auch die Auswirkung der Nanoteilchenkonzentration auf das die Netzbildung begleitende Phasenübergangsverhalten untersucht [43].

Die oben genannten Fragestellungen haben eine Reihe von Zusatzuntersuchungen induziert, die nur zum Teil in ganz unmittelbarem Zusammenhang zu dieser Arbeit stehen. Hierzu zählen beispielsweise umfangreiche Untersuchungen des thermisch induzierten Sol/Gel Übergangs eines Gelatine-basierten Gelbildners [60]. Aus diesen Studien ist neben einem besseren Verständnis dieses Phasenübergangs auch eine geschärfte Aufmerksamkeit für die Empfindlichkeit derartiger Materialien auf die Ausbildung von Nichtgleichgewichtszuständen hervorgegangen.

Die Untersuchung einer DETA/Wasser Mischung wurde ursprünglich durch das Interesse daran ausgelöst, inwiefern der Kontakt von DETA mit Wasser die spätere Epoxidbildung beeinflusst bis determiniert. Daraus geworden ist eine eigenständige hochinteressante Publikation [44] über die räumliche und zeitliche Entwicklung der Strukturbildung in einer Injektionsmischung beider polaren Lösungsmittel und ihre Auswirkung auf deren akustische Eigenschaften. Nebenbei wurden mögliche Grenzen der Lorentz-Lorenz Beziehung sichtbar.



## Kapitel 2

# Grundlagen zu isostrukturellen Nichtgleichgewichtsphasenübergängen

In der klassischen Thermodynamik werden drei Aggregatzustände, das Gas, die Flüssigkeit und der kristalline Festkörper eingeführt [4-9]. Die Flüssigkeiten zeichnen sich gegenüber den Gasen durch die Existenz einer kurzreichweitigen Positionsordnung, die beispielsweise durch Weitwinkelröntgenbeugung beobachtbar ist, aus. Die kristallinen Festkörper unterscheiden sich von den Flüssigkeiten durch eine Positionsfernordnung. Ein weiterer Aggregatzustand wird durch die Plasmaphysik eingeführt, welcher sich von jenem des Gases durch das Vorliegen von freien Elektronen und teilionisierten Atomen abgrenzt [12]. Die Übergänge zwischen den Aggregatzuständen bezeichnet man als Phasenumwandlungen. Derartige Phasenumwandlungen können durch Änderung der äußeren thermodynamischen Variablen, wie zum Beispiel der Temperatur und dem Druck, hervorgerufen werden. Im Regelfall sind diese Phasentransformationen reversibel. Die Reversibilität kann allerdings stark behindert sein, was zu langlebigen metastabilen Zuständen führt.

Zusätzliche Phasenumwandlungen können innerhalb dieser Aggregatzustände auftreten. Beispiele dafür sind Flüssigkristallübergänge im flüssigen Zustand, aber auch strukturelle Phasentransformationen innerhalb des klassischen kristallinen Zustandes (paraelektrisch zu ferroelektrisch, paramagnetisch zu ferromagnetisch, etc.) [3-8]. Phasenübergänge vom flüssigen in den gasförmigen Zustand sind isostruktureller Natur, das heißt die makroskopische Symmetrie, in diesem Falle die isotrope, wird nicht gebrochen. Alle genannten Phasenumwandlungen innerhalb eines Aggregatzustandes sind in der Regel mit einem Symmetriebruch verbunden. Phasenübergänge werden also immer von Strukturänderungen, aber nicht unbedingt von Symmetriebrüchen begleitet.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal von Phasenübergängen betrifft die so genannte „Ordnung“ der Transformation [3-9]. Historisch unterscheidet man nach Ehrenfest ob sich am Phasenübergangspunkt das thermodynamische Potenzial in der ersten, zweiten oder dritten

Ableitung nach dem Ordnungsparameter unstetig verhält. Dementsprechend wurden von ihm die Begriffe Phasenübergänge erster, zweiter beziehungsweise dritter Ordnung eingeführt. Heute unterscheidet man nur noch kontinuierliche von diskontinuierlichen Phasenübergängen, wobei laut Rao [7] selbst diese Unterscheidung nicht mehr klar definierbar ist. Ein Beispiel hierfür ist der isotrop-nematisch Übergang [3], der fast immer sehr schwach diskontinuierlich ist.

Ein anderes Klassifikationsmerkmal für Phasenübergänge ist der so genannte statische Ordnungsparameter  $\eta$  [3-9]. Das Wesen des Ordnungsparameters besteht darin, dass er oberhalb der Phasenübergangstemperatur null ist und sich je nach Typ des Phasenübergangs stetig oder unstetig in der Tieftemperaturphase bis zur Sättigung entwickelt. Grob gesprochen beschreibt der Ordnungsparameter, ausgehend von der Struktur der Bezugsphase, die durch den Phasenübergang hervorgerufene Strukturänderung [3-9]. Der statische Ordnungsparameter  $\eta$  wird insbesondere im Bereich von kontinuierlichen Phasenübergängen durch räumliche und zeitliche Fluktuationen begleitet, welche durch den dynamischen Ordnungsparameter  $\eta(\vec{r}, t) = \eta + \delta\eta(\vec{r}, t)$ , mit  $\eta = \left\langle \eta(\vec{r}, t) \right\rangle_{\vec{r}, t}$  berücksichtigt werden. Die raum-zeitlichen Aspekte von Ordnungsparametern werden im Kapitel 6 im Zusammenhang mit lebensdauerbegrenzten Inhomogenitäten noch eine Rolle spielen.

Abweichend von den oben angesprochenen Gleichgewichtsphasenübergängen gilt das Hauptinteresse der vorliegenden Arbeit Strukturbildung und Phasenübergängen, die sich auf dem Hintergrund von chemischer Netzbildung in Epoxiden, mehr oder weniger weit vom Gleichgewicht entfernt, entwickeln und isostruktureller Natur sind: der Sol/Gel Übergang und der strukturelle Glasübergang [1, 2, 10, 11, 14-16]. Ergänzt werden diese Untersuchungen durch solche an thermisch induzierten Sol/Gel und Glasübergängen der Modellgelatine Kaisers Glyzeringelatine und an durch Komplexbildung verursachten Superaggregaten [61, 62] in einer Diethylentriamin/Wasser Mischung.

Der Ähnlichkeit zwischen den isostrukturellen Transformationen zwischen Sol- und Gelzustand, beziehungsweise zwischen Flüssigkeit und Glas wird unter anderem dadurch Ausdruck verliehen, dass P.-G. de Gennes die Terminologie der weichen Gläser (Gele) und der harten Gläser (übliche strukturelle Gläser) einführt [2]. Hierbei bezieht sich der Begriff „Glas“ auf einen amorphen Festkörper, der wie jeder Festkörper im Gegensatz zu Fluiden durch statische Schersteifigkeit ausgezeichnet ist. Als Sol werden in diesem Kontext Flüssigkeiten bezeichnet, die während der Gelation einen Phasenübergang in den Gelzustand vornehmen. Zur theoretischen



Beschreibung des Sol/Gel Überganges werden entweder Gleichgewichtsgelationsmodelle, wie das Perkulationsmodell das einen kontinuierlichen Übergang beschreibt, oder Wachstumsmodelle, wobei Ratenprozesse die gebildeten Strukturen beeinflussen, benutzt [15]. Die üblicherweise beobachteten langen Relaxationszeiten während des Sol/Gel Überganges, die bei einfachen Perkulationsmodellen sicherlich nicht berücksichtigt werden, finden sich auch in der Problematik des Glasübergangs wieder [1, 2, 10, 11, 14-16]. Die Frage, ob sich Sol/Gel Übergang und Glasübergang bei fortschreitender Polymerisation bedingen, kann mit nein beantwortet werden: wie in Abschnitt 5.1.1 gezeigt wird tritt die chemisch induzierte Gelbildung ohne nachfolgenden Glasübergang auf, umgekehrt kann bei hinreichend tiefen Polymerisationstemperaturen die Glasbildung ohne den Sol/Gel Übergang auftreten. Der thermisch induzierte strukturelle Glasübergang kann auch entweder aus der flüssigen Phase oder aus der Gelphase stattfinden, wobei im ersten Fall die statische Schersteifigkeit aus der Null auf einen endlichen Wert springt und im zweiten Fall auf der Grundlage eines von Null verschiedenen Basiswertes stark zunimmt.

Die Natur des Glaszustandes wirft trotz jahrzehntelanger intensiver Auseinandersetzung mit dieser Problematik immer noch grundlegende Fragen auf, wobei die Meinungen zu dessen Natur von einer unterkühlten Flüssigkeit bis hin zu einem eigenen Aggregatzustand reichen [1, 2, 10, 11, 14-16]. Beim chemischen, durch Netzbildung induzierten Glasübergang relativiert sich diese Unterscheidung, da die Polymerisation als solche schon ein Nichtgleichgewichtsprozess ist.

Eine mögliche Unterteilung der Gel- und Glasbildner erfolgt nach dem treibenden Parameter, beispielsweise der Temperatur, dem Druck oder dem chemischen Potenzial [13, 16]. Im Falle der Kaisers Glyzeringelatine wird die äußere Variable „Temperatur“ gewählt. Zum Verfolgen des Polymerisationsablaufs der Epoxide hingegen die innere Variable „chemisches Potenzial“, die die chemische Reaktion während der Gelation der Eduktmischung bis hin zum gel- oder glasartigen Polymernetzwerk steuert. Hierbei wird die kovalente Molekülverknüpfung durch den messtechnisch erfassbaren chemischen Umsatz bestimmt.

Die Hauptcharakteristika des temperaturinduzierten Glasübergangs sind die Packung der Moleküle und deren Strukturodynamik [11, 63, 64]. Mit Strukturodynamik oder der Dynamik des  $\alpha$ -Prozesses ist jener Teil der Moleküldynamik gemeint, der für die Translationsdiffusion von Molekülen oder Molekülsegmenten, charakteristisch für Flüssigkeiten und/oder molekulare Netzwerke verantwortlich ist. Die Strukturodynamik grenzt sich gegenüber schneller stattfindenden

lokalen Moden, wie dem  $\beta$ - und  $\gamma$ -Prozess, unter gegebenen äußeren Bedingungen ab. Beim Abkühlen einer Flüssigkeit oder eines Gels nimmt die Molekülpackung, beziehungsweise die Massendichte, durch Annäherung der Moleküle oder Molekülsegmente zueinander und durch so genannte molekulare Umlagerungsprozesse (zum Beispiel Rotation und Konformationsänderungen der Moleküle) zu. Dicht oberhalb des Glasüberganges wird laut [64] zur weiteren Packungsverbesserung zunehmend die Kooperativität der Umlagerungsprozesse erforderlich, wodurch die Strukturrelaxationszeiten überexponentiell mit der Temperaturerniedrigung ansteigen. Am Glasübergang geht die Translationsdiffusion der Moleküle, beziehungsweise der Molekülsegmente schließlich verloren und die Prozesse, die zur Strukturrelaxation beitragen scheinen nach neueren Erkenntnissen zu verschwinden, oder zumindest um mehrere Größenordnungen langsamer stattzufinden [16, 65]. Selbstverständlich gibt es auch im Glaszustand noch Translationsvorgänge vergleichbar zur Defektdiffusion in Kristallen.

Die Energielandschaft struktureller Glasbildner besitzt viele relative Minima zwischen denen zum Teil hohe Energiebarrieren im Vergleich zur thermischen Aktivierung liegen [63, 64]. Aus dieser Sicht drückt sich die Verlangsamung der Relaxationsprozesse bei sinkender Temperatur durch ein Anwachsen der Potenzialbarrieren aus. Wie das Beispiel des unter normalen Bedingungen metastabilen Diamanten im Vergleich zum Gleichgewichtszustand des Graphits verdeutlicht, kann die Differenzierung zwischen einem langlebigen metastabilen Zustand und dem Gleichgewichtszustand experimentell häufig kaum festgelegt werden. Sogar der Begriff des Gleichgewichtes muss überdacht werden, da ein „absolutes Gleichgewicht“ bezüglich aller möglichen Variablen laut A. Münster physikalisch sinnlos ist [66]. Der auf der Energielandschaft beruhende Ansatz zur Beschreibung der langsamen Strukturdynamik in glasbildenden Flüssigkeiten und Gelen kann auch auf die langsame Dynamik in der Nähe des Sol/Gel Überganges übertragen werden.

Bei der chemisch hervorgerufenen Gelation werden die äußeren Variablen wie Temperatur und Druck konstant gehalten. Die treibende Kraft des Nichtgleichgewichtsprozesses der chemischen Reaktion ist das chemische Potenzial [13, 16], das die Probe vom flüssigen in den gel- und/oder glasartigen Zustand bringt. Dieser Prozess lässt sich prinzipiell mit derselben Terminologie wie der thermisch induzierte Glasübergang beschreiben [16]. Im Vergleich zum thermischen Analogon wird die Verringerung der Strukturrelaxationsfrequenz nicht durch Entzug von Wärme, sondern durch Bildung größerer Moleküle herbeigeführt. In einem Netzwerk muss der Begriff der Translationsdiffusion im Vergleich zur molekularen Flüssigkeit umdefiniert

werden: unter dem Verschwinden der Translationsdiffusion am chemisch induzierten Glasübergang wird der Verlust der für die Strukturrelaxation relevante Mobilität der Kettensegmente des Netzwerkes und/oder von gelösten niedermolekularen Bestandteilen verstanden.

Die Frage nach den erreichten/erreichbaren strukturellen Endzuständen hängt entscheidend davon ab, inwiefern die gebildeten Molekülstrukturen Quasigleichgewichtskonformationen im Verlauf des Polymerisationsprozesses erreichen können und inwieweit der Polymerisationsprozess mit anderen Prozessen wie Entmischung der Edukte oder inhomogener Strukturbildung, etc. konkurriert [17, 18, 36-41]. Morphologische Störungen wie Nanoteilchen und Interphasenbildung werden ebenfalls Einfluss auf die Stabilität des erreichten Endzustandes nehmen [21, 22, 43, 45-59, 67]. Ein wichtiger Einflussparameter ist sicherlich auch die Konzentration der Edukte und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit. Letztgenannte Problematik spielt laut Kapitel 7 bei der Verletzung, beziehungsweise der Nichtverletzung der generalisierten Cauchy Relation [16, 23-28] eine zentrale Rolle.

Nach diesen Erläuterungen zum Sol/Gel Übergang und Glasübergang wenden wir uns einem weiteren Grenzbereich des klassischen Phasenbegriffs zu. Die Phasen wurden ursprünglich für Ensemble kleiner Teilchen eingeführt, so dass Mittelwertbildungen über das Ensemble in einer Phase sinnvoll sind. Bei Makromolekülen mit Dimensionen im Mikro- bis Millimeterbereich stößt dieses Konzept an seine Grenzen [1]. Besonders deutlich wird dies bei teilkristallinen Polymeren, wo dasselbe Molekül sich zum Teil in der „kristallinen Phase“ und zum Teil in der „amorphen Phase“ befinden kann [1]. Außerdem besitzen Netzwerke in der Nähe von Grenzflächen häufig abweichende phänomenologische Eigenschaften im Vergleich zum entsprechenden Bulkmaterial [37, 67-77]. Diese zum Teil mehrere Mikrometer breiten Bereiche werden häufig als „Interphasen“ bezeichnet. Da diese Interphasen je nach Messgröße oft unterschiedliche räumliche Dimensionen besitzen, darf dieser Begriff keineswegs im Sinne von klassischen Phasen aufgefasst werden [37].



# Kapitel 3

## Messmethoden

Brillouin Spektroskopie [16, 78] und optische Refraktometrie haben sich im Bereich der Untersuchung von Phasenübergängen als empfindliche Nachweismethoden bewährt [16, 23, 65, 78]. In Anlehnung an diese Erfahrungen wurden diese Methoden auch für die Untersuchungen der in dieser Arbeit interessierenden Nichtgleichgewichtsübergänge eingesetzt. Um auch die zeitliche Entwicklung von strukturellen Inhomogenitäten und Heterogenitäten der Untersuchung zugänglich zu machen, wurde die klassische Brillouin Spektroskopie durch die Einführung von zeitauflösender Raster Brillouin Mikroskopie erweitert [42-44]. Für die Studien der chemisch induzierten Netzbildung in Epoxiden waren infrarotspektroskopische Studien von hoher Relevanz. Diese Experimente konnten wir dankenswerterweise am „Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren“ an der Universität des Saarlandes unter der Leitung von Prof. Dr. W. Possart und Dr. C. Wehler durchführen.

Bevor die einzelnen Messmethoden detailliert diskutiert werden, wird zunächst auf ihre gemeinsame physikalische Hintergründe eingegangen.

### 3.1 Vorbemerkungen

Wegen der dielektrischen Natur der untersuchten Proben können ihre magnetischen Eigenschaften bei der theoretischen Betrachtung der Wechselwirkung mit einer einfallenden elektromagnetischen Welle der Wellenlänge  $\lambda_0$  vernachlässigt werden [30-33]. Für optisch isotrope und homogene Proben steht deshalb der komplexe Brechungsindex  $n_{\lambda_0}^*$  in folgender Beziehung zur relativen dielektrischen Permittivität  $\epsilon_{\lambda_0}^* = \epsilon_{\lambda_0}' + i \cdot \epsilon_{\lambda_0}''$ :

$$n_{\lambda_0}^* = \sqrt{\epsilon_{\lambda_0}^*} = n_{\lambda_0} + i \cdot K_{\lambda_0}, \quad (3.1)$$

wobei  $n_{\lambda_0}$  den realen Brechungsindex und  $K_{\lambda_0}$  den Extinktionsindex bezeichnet [30-33]. Der Extinktionsindex  $K_{\lambda_0}$  berücksichtigt die verschiedenen Arten von Intensitätsverlusten der

elektromagnetischen Welle in der Probe, welche durch Absorption, Streuung, usw. hervorgerufen werden. Das Messprinzip der Infrarot Spektroskopie [30] beruht gerade auf der Absorption eines Teils der einfallenden Lichtintensität durch die Probe. Im mittleren Infrarotbereich bei  $\lambda_0 = 2.5 - 25 \mu\text{m}$  regt das elektromagnetische Feld intramolekulare Schwingungen im Frequenzbereich  $10^{13} - 10^{14}$  Hz an. Folglich nimmt  $K_{\lambda_0}$  wellenlängenabhängig unterschiedliche Werte an, woraus in vielen Fällen auf die molekulare Zusammensetzung der Probe geschlossen werden kann [30, 37, 38, 70]. Wegen der guten Transparenz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums der meisten hier interessierenden Proben kann die Lichtabsorption vernachlässigt werden. Methodisch betrifft dies die Refraktometrie und Brillouin Spektroskopie. Elastische Lichtstreuung muss insbesondere für die Nanokomposite [21, 22] aufgrund ihrer optischen Heterogenitäten berücksichtigt werden. Die Dimensionen der Nanopartikel und der Partikelcluster liegen zwischen 13 nm und einigen 100 nm, so dass die meisten Cluster kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind. Bei natürlichem Tageslicht erscheinen insbesondere die Nanokomposite mit größeren Clustern opak; Ursachen sind elastische Rayleigh- und Mie-Streuung [79]. Da bei der Brillouin Spektroskopie die optischen und akustischen Wellenlängen sehr ähnlich sind, hat im Allgemeinen elastische optische Lichtstreuung auch elastische akustische Streuung zur Folge [80]. Bei den um einen Faktor zehn größeren Wellenlängen der Infrarot Spektroskopie wird keine nennenswerte elastische Streuung beobachtet.

Die Messungen wurden mittels abgeschwächter Totalreflexions-Infrarot Spektroskopie (ATR Infrarot Spektroskopie) und Abbe Refraktometrie, das heißt in der Technik der Totalreflexion [30-33] anstatt der Transmission, durchgeführt. In der Technik der Totalreflexion wird die Reflexion eines Lichtstrahls bei Einfall aus dem Prisma (mit vernachlässigbarer Absorption:  $n_{\lambda_0 \text{ Prisma}}^* = n_{\lambda_0 \text{ Prisma}}$ ) auf die Probe ( $n_{\lambda_0 \text{ Probe}}^*$ ) betrachtet. Hierbei gilt notwendigerweise  $n_{\lambda_0 \text{ Prisma}} > n_{\lambda_0 \text{ Probe}}$  [30-33]. Für kleine Einfallswinkel  $\varphi < \varphi_{\text{Totalreflexion}}$  wird die Intensität der einfallenden Welle gemäß der Fresnel'schen Formeln auf die reflektierte und die gebrochene Welle übertragen, wobei zusätzlich die Absorption der Probe berücksichtigt werden muss. Falls  $\varphi$  größer ist als der Grenzwinkel der Totalreflexion

$$\varphi_{\text{Totalreflexion}} = \text{Arcsin} \left( \frac{n_{\lambda_0 \text{ Probe}}}{n_{\lambda_0 \text{ Prisma}}} \right) = \text{Arcsin} \left( n_{\lambda_0 \text{ P/P}} \right), \quad (3.2)$$

ist die Intensität des gebrochenen Strahls gleich null. Jegliche nicht von der Probe absorbierte Intensität befindet sich also im reflektierten Strahl. In diesem speziellen Fall propagiert eine so genannte quergedämpfte Welle [30-33] entlang der Grenzfläche zwischen Probe und Prisma, wobei sie in Wechselwirkung mit der Probe tritt bevor sie in das Prisma reflektiert wird. Die Eindringtiefe  $d_{\text{Tiefe}}$  der quergedämpften Welle hängt linear von der Wellenlänge des Lichtes ab:

$$d_{\text{Tiefe}} = \frac{\lambda_0}{2\pi \cdot n_{\lambda_0 \text{ Prisma}} \sqrt{\sin^2(\varphi) - n_{\lambda_0 \text{ P/P}}^2}}. \quad (3.3)$$

Folglich sind die Refraktometrie und Infrarot Spektroskopie oberflächenempfindliche Methoden im 500 Nanometer-, beziehungsweise im unteren Mikrometerbereich. Das bedeutet, dass insbesondere die Refraktometrie nur Informationen über Volumeneigenschaften liefert wenn der optisch abgetastete Grenzflächenbereich auch die Volumeneigenschaften widerspiegelt.

Bei Totalreflexion werden die Reflexionsvermögen  $R_p$ , beziehungsweise  $R_s$  von p- oder s-polarisierten einfallenden Wellen durch die Fresnel'schen Formeln [30-33] beschrieben:

$$R_p(\varphi, \lambda_0, n_{\lambda_0 \text{ P/P}}^*) = \frac{\left( n_{\lambda_0 \text{ P/P}}^{*2} \cos \varphi - \sqrt{n_{\lambda_0 \text{ P/P}}^{*2} - \sin^2 \varphi} \right)^2}{\left( n_{\lambda_0 \text{ P/P}}^{*2} \cos \varphi + \sqrt{n_{\lambda_0 \text{ P/P}}^{*2} - \sin^2 \varphi} \right)^2} \quad (3.4)$$

und

$$R_s(\varphi, \lambda_0, n_{\lambda_0 \text{ P/P}}^*) = \frac{\left( \sqrt{n_{\lambda_0 \text{ P/P}}^{*2} - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi \right)^4}{\left( n_{\lambda_0 \text{ P/P}}^{*2} - 1 \right)^2}. \quad (3.5)$$

Hierbei gibt  $n_{\lambda_0 \text{ P/P}}^* = \frac{n_{\lambda_0 \text{ Probe}}}{n_{\lambda_0 \text{ Prisma}}}$  das Verhältnis des Brechungsindex der Probe zu jenem des

Prismas an.

Wie oben angedeutet, liegt im Falle der ATR Infrarot Spektroskopie und der Abbe-Refraktometrie das Informationsvolumen, in dem die elektromagnetische Welle mit der Probe wechselwirkt an der Probenoberfläche im Kontakt mit dem Prisma. Prinzipiell kann die Oberfläche des Prismas eine Zusammensetzungs- oder Strukturänderung von mehrkomponentigen Flüssigkeiten bewirken oder fördern, so dass deren Oberflächeneigenschaften keineswegs mehr mit den Volumeneigenschaften übereinstimmen. Für die eher schlecht mischbaren Epoxiedukte [17, 18, 36-41] wird eine partielle Entmischung von flüssigen, reagierenden

Epoxidansätzen an metallischen Grenzflächen beobachtet [38, 81]. Der Eigenschaftsvergleich von auf den Prismen der Refraktometrie und Infrarot Spektroskopie reagierenden Epoxiden mit jenen die in abgeschlossenen Gläschen polymerisierten ergibt, dass die Volumen- und Oberflächeneigenschaften von flüssigen Epoxiden für diese Messmethoden im Rahmen des Fehlers identisch sind. Folglich scheinen sich die Prismen der Infrarot Spektroskopie aus Zinkselenid und der Refraktometrie aus Yttrium-Aluminium-Granat im Sinne von Zusammensetzungs- und Strukturänderungen in den betrachteten Epoxiden neutral zu verhalten.

Eine weitere Problematik betrifft mechanische Spannungen, die während der isothermen Polymerisation in der Grenzschicht zwischen dem glasbildenden Epoxid und dem Prisma des Refraktometers aufgebaut werden. Diese mechanischen Spannungen kommen dadurch zustande, dass Moleküle oder Molekülgruppen adhäsiv auf dem Prisma fixiert werden. Bei fortschreitender Polymerisation im Epoxidvolumen kommt es zu einem steten Volumenschrumpf von dem die haftenden Grenzschichtmolekülsegmente ausgeschlossen sind. Dadurch wird zumindest im Prinzip ein mechanischer Spannungsgradient, ausgehend von der Grenzfläche ins Volumen hinein hervorgerufen. Die Ausbildung eines solchen Gradienten hängt naturgemäss von der mechanischen Steifigkeit des Volumenanteils der Probe ab. Die Auswirkung derartiger Spannungen wird bei den folgenden Experimenten im Bereich des visko-elastischen Zustandes der Epoxide als praktisch irrelevant angesehen. Da im chemisch induzierten Glaszustand die Polymerisation und damit der Volumenschrumpf fast zum Erliegen kommen, werden auch am Glasübergang und im Glaszustand spannungsinduzierte Brechungsindexänderungen vernachlässigt.

### ***3.2 Infrarot Spektroskopie***

Alle Messungen wurden am Biorad/Digilab FTS 3000 Excalibur Spektrometer der Arbeitsgruppe von Prof. Possart an der Universität des Saarlandes in der Technik der abgeschwächten Totalreflexion [30-33] (ATR) durchgeführt. Bei dieser Methode beträgt das Informationsvolumen ca.  $5 \times 5 \times 5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ . Dr. C. Wehlack hat die Detektorkühlung dieses kommerziellen Spektrometers automatisiert damit die Aufnahme der Infrarotspektren computergesteuert über mehrere Tage durchgeführt werden kann.

Laut Fresnel'scher Formeln (3.4) und (3.5) wird der Habitus des Infrarotspektrums nicht nur durch die Absorption der Probe im infraroten Bereich  $K_{\lambda_0 \text{ Probe}}$ , sondern auch durch den Einfallswinkel des infraroten Lichtes  $\varphi$  und die Polarisation der einfallenden Welle (s, p) und die



Brechungsindizes  $n_{\lambda_0 \text{ Probe}}$  und  $n_{\lambda_0 \text{ Prisma}}$  bestimmt [30-33]. Zur Vergleichbarkeit der Spektren wurden alle Spektren im mittleren Infrarotbereich (4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$ ) bei gleichem optischen Aufbau aufgenommen:  $\varphi = 60^\circ$ , s-Polarisation, Prisma: Halbkugel aus Zinkselenit. Bei der Berechnung des Polymerisationsgrades aus den gemessenen Infrarotspektren wird auf die zeitintensive Entfaltung des Absorptionsspektrums vom optischen Aufbau verzichtet. Details zu dieser Entfaltung und methodische Fehler, die bei Unterlassung der Entfaltung auftreten sind in [38] beschrieben. Es muss mit einem maximalen methodischen Fehler von 10 % gerechnet werden [38]. Da es sich in dieser Dissertation vorrangig um vergleichende Infrarotuntersuchungen an Epoxidproben unterschiedlicher Zusammensetzung handelt und davon ausgegangen wird, dass sich der methodische Fehler im Wesentlichen gleichartig auf die Infrarotbanden der verschiedenen Proben auswirkt, wird dieser Fehler in Kauf genommen.

Mittels quantenmechanischer Berechnungen über Normalkoordinatenanalysen wurden von Dr. B. Schneider und Dr. M. Ott (Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Bremen) viele Banden der Infrarotspektren des Epoxides verschiedenen Schwingungs- und Rotationszuständen von Molekülteilen zugeordnet [30]. Nachdem die benutzten Epoxidprodukte in Unterkapitel 4.1 vorgestellt werden, wird in Abschnitt 4.3 ein typisches Infrarotspektrum gezeigt werden. Es wird detailliert erläutert werden, wie sich der Polymerisationsgrad aus der zeitlichen Entwicklung einer Bande ergibt, die der Polymerisation eindeutig zugeordnet werden kann.

### ***3.3 Refraktometrie***

#### **3.3.1 Beziehung des Brechungsindex zu mikroskopischen Eigenschaften**

Der Brechungsindex ist eine phänomenologische Größe, die Lorentz und Lorenz schon im Jahre 1880 mit den elektronischen Dipolen der konstituierenden Moleküle und dem des betrachteten Teilchens umgebenden mittleren elektrischen Feld verknüpften [34, 35]. Das Ergebnis ist die so genannte Lorentz-Lorenz Gleichung, die hier kurz in Erinnerung gerufen wird [32-35].

Ein elektrisches Feld  $\vec{E}$  kann in einem Dielektrikum permanente Dipole umorientieren und zwei Arten von elektrischen Dipolen induzieren: zur atomaren Polarisation tragen relative Atom- oder Atomgruppenverschiebungen bei, währenddessen die elektronische Polarisation auf

der Verschiebung der Elektronenwolke gegenüber dem positiv geladenen Atomkern beruht. Bei optischen Frequenzen trägt nur die elektronische Polarisation

$$\vec{P}_e = \epsilon_0 (n_{\lambda_0}^2 - 1) \vec{E} \quad (3.6)$$

zur Gesamtpolarisation bei, da die zwei anderen Dipolarten hochfrequenzgeklemmt sind [13, 16, 30-33].

Die induzierte elektronische Polarisation ist bei Vernachlässigung des Tensorcharakters der elektronischen Polarisierbarkeit  $\underline{\alpha}_j$  der Teilchensorten  $j$  folgendermaßen mit dem inneren Feld am Orte des Teilchens  $j$   $\vec{E}_{in}|_j$  verknüpft:

$$\vec{P}_e = \sum_{j=1}^k N_j \alpha_j \vec{E}_{in}|_j. \quad (3.7)$$

Dabei beschreibt  $N_j$  die Anzahl der Teilchen der Sorte  $j$  im betrachteten Volumen, also die Anzahldichte. Das innere Feld ist definiert als das mittlere elektrische Feld an der Stelle eines betrachteten Teilchens. Dessen Abschätzung war eine der größten Herausforderungen der Theorie zur elektrischen Polarisation. Im Rahmen des Lorentz Ansatzes ergibt sich das innere Feld aus dem mittleren elektrischen Feld im Dielektrikum minus des Feldbeitrags, der durch die elektronischen Dipole des Teilchens selbst verursacht wird. Im Rahmen der Approximation von Lorentz wird zur Berechnung des inneren Feldes  $\vec{E}_{in}$  die Umgebung des betrachteten Teilchens als homogenes und isotropes dielektrisches Kontinuum betrachtet:

$$\vec{E}_{in} = \vec{E} + \frac{\vec{P}_e}{3\epsilon_0}. \quad (3.8)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung (3.6):

$$\vec{E}_{in} = \frac{n_{\lambda_0}^2 + 2}{3} \vec{E}. \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (3.9) in (3.7) und Vergleichen mit Formel (3.6) ergibt sich die Lorentz-Lorenz Gleichung:

$$\frac{n_{\lambda_0}^2 - 1}{n_{\lambda_0}^2 + 2} = \sum_{j=1}^k N_j \alpha_j / 3\epsilon_0. \quad (3.10)$$

Für eine einkomponentige Probe folgt daraus eine Beziehung zwischen Brechungsindex  $n_{\lambda_0}$  und Massendichte  $\rho$ :

$$\frac{n_{\lambda_0}^2 - 1}{n_{\lambda_0}^2 + 2} = r \cdot \rho, \quad (3.11)$$

wobei  $r = \alpha \cdot N_A / (3\epsilon_0 \cdot M)$  ( $M$ : Molmasse der betreffenden Moleküle und  $N_A$ : Avogadrozahl) die spezifische Refraktivität beschreibt. Als molare Refraktivität [32, 82] wird die Kenngröße

$R = r \cdot \frac{m}{n} = \frac{\alpha \cdot N_A}{3\epsilon_0}$  ( $m$ : Masse und  $n$ : Molanzahl der Moleküle in der Probe) bezeichnet. Für eine

homogene,  $k$ -komponentige Probe der Masse  $m$  wird die molare Refraktivität  $R$  über eine Mittelung anhand der molaren Refraktivitäten der einzelnen Komponenten  $R_j = \frac{\alpha_j \cdot N_A}{3\epsilon_0}$  berechnet:

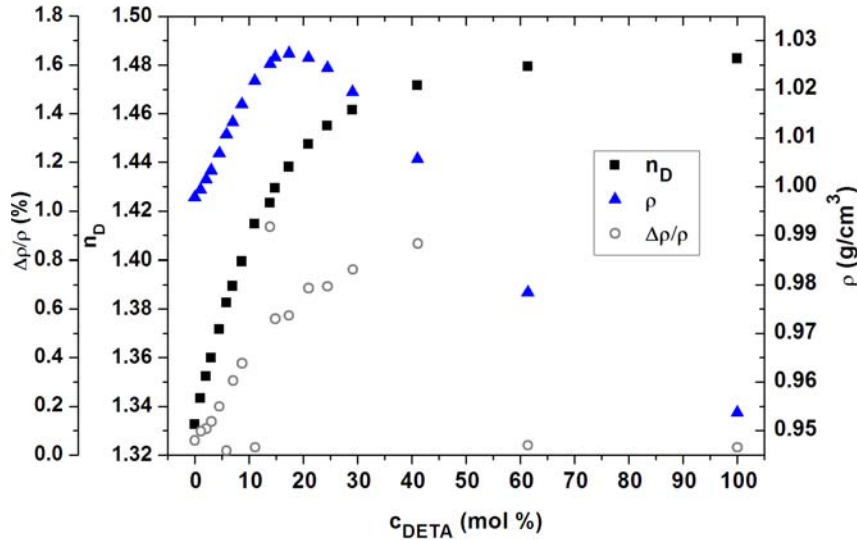
$$R = \frac{\sum_{j=1}^k n_j R_j}{\sum_{j=1}^k n_j}. \quad (3.12)$$

Laut Goedhart [83] müssen die Komponenten  $j$  nicht zwingend Moleküle sein, sondern es kann sich bei diesen Komponenten auch um Molekülgruppen handeln. Deren molaren Refraktivitäten sind beispielsweise in [82] aufgelistet.

Erst die von Lorentz eingeführten einschränkenden Annahmen über die Umgebung des betrachteten Teilchens hinsichtlich eines homogenen und isotropen dielektrischen Kontinuums erlauben den einfachen Bezug zwischen Brechungsindex und Massendichte. A priori muss also von einer sehr eingeschränkten Gültigkeit dieser Beziehung ausgegangen werden. Umso erstaunlicher ist es, dass die Lorentz-Lorentz Beziehung für viele Materialklassen eine brauchbare Schätzung der Massendichte aus dem Brechungsindex erlaubt, in denen die physikalischen Voraussetzungen für die Lorentz-Lorentz Beziehung keineswegs gegeben sind [82, 84-88]. Beispielsweise lässt sich die Dichte von Flüssigkeiten und Polymeren häufig aus dem leichter und genauer meßbaren Brechungsindex mit einem relativen Fehler von weniger als 0.5 % abschätzen [82, 84-88].

Im Folgenden wird der Gültigkeitsbereich der Lorentz-Lorentz Gleichung [32, 34, 35] durch den Vergleich von Brechungsindex und Dichte in homogenen Mischungen aus Wasser und Diethylentriamin (DETA; siehe Abschnitt 4.1) bei 295 K ausführlich erläutert. Wie im Anhang und in [44] geschildert wird, bilden diese Flüssigkeiten je nach DETA Konzentration unterschiedliche wasserstoffbrückengebundene Netzwerke über makroskopische Dimensionen aus [61, 62, 89-92]. Aufgrund dieser Art von Strukturbildung, inklusive intermolekularer

Wechselwirkungen die sich vermutlich auf die elektronische Bindungspolarisierbarkeiten auswirken, wird die Gültigkeit der Lorentz-Lorenz Beziehung von vornherein bezweifelt [32, 86, 87].



**Abb. 3.1.** Brechungsindex  $n_D$ , Dichte  $\rho$  und relativer Dichteunterschied  $\Delta\rho/\rho = (\rho - \rho_{LL})/\rho$  in Abhängigkeit der DETA Konzentration  $c_{DETA}$  in DETA/Wasser Mischungen bei  $(295 \pm 0.1)$  K.

Laut Abbildung 3.1 beeinflusst diese Netzbildung die Dichte  $\rho$  und den Brechungsindex  $n_D$  qualitativ unterschiedlich. Die Dichte besitzt bei 18 mol% DETA ein Maximum, währenddessen der Brechungsindex stetig und monoton mit der DETA Konzentration ansteigt. Mittels der Lorentz-Lorenz Gleichung wurde die Dichte  $\rho_{LL}$  in Abhängigkeit der DETA Konzentration abgeschätzt, wobei die molaren Refraktivitäten der Mischungen laut Gleichung (3.12) aus jenen des DETAs ( $30.891 \text{ cm}^3/\text{mol}$  [82]) und des Wassers ( $3.71 \text{ cm}^3/\text{mol}$  [86, 88]) molar gemittelt wurden. Wie in Abbildung 3.1 veranschaulicht wird, beträgt der relative Dichteunterschied  $\Delta\rho/\rho$  zwischen gemessener Dichte  $\rho$  und geschätzter Dichte  $\rho_{LL}$  erstaunlicherweise maximal nur 1 %. Die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta\rho/\rho$  verdeutlicht, dass zusätzlich zum statistischen Fehler, der hauptsächlich aus den Messfehlern der Dichte und des Brechungsindex resultiert, eine signifikante Abweichung vorliegt. Diese führt im Konzentrationsbereich von 15–50 mol% DETA zu den größten Abweichungen von der Lorentz-Lorenz Gleichung. Die Schlussfolgerungen dieses Ergebnisses bestehen darin, dass einerseits die weiter oben vermutete eingeschränkte Gültigkeit der Lorentz-Lorenz Beziehung für komplexe isotrope Materialien

tatsächlich gefunden wird, dass andererseits die Abweichungen zwischen Messwerten der Massendichte und den entsprechenden geschätzten Werten aufgrund der Lorentz-Lorenz Beziehung erstaunlich gering ausfallen.

Bemerkenswert ist die Tatsache wie schwach sich diese Art von Strukturbildung auf den Brechungsindex im Vergleich zum longitudinalen elastischen Modul auswirkt. Wie im Anhang ausgeführt wird, liegt der longitudinale elastische Modul im eben diskutierten Konzentrationsbereich teilweise über 50 % höher als der, der mittels einer linearen Mischungsregel der elastischen Moduln von DETA und Wasser erwartet wird.

Trotz aller notwendigen Vorsicht bei der Anwendung der Lorentz-Lorenz Gleichung ist sie also ein elegantes Mittel um Dichten innerhalb einiger Prozent abzuschätzen. Insbesondere für Polymere erscheint dieser Fehlerbalken gering, weil für diese Materialklasse Dichtemessungen häufig ungenauer sind. Da derzeit keine Messmethode zur präzisen Dichtebestimmung von Epoxiden während der Vernetzung existiert, besteht der wissenschaftliche Wert der Lorentz-Lorenz Gleichung unter anderem darin, dass die Entwicklung der Dichte im Übergangsgebiet vom flüssigen in den gelartigen und/oder glasigen Zustand aus gemessenen Brechungsindizes mit befriedigender Genauigkeit abgeschätzt werden kann (siehe Abschnitt 5.1).

### 3.3.2 Funktionsweise des Refraktometers

Für alle Brechungsindexmessungen wurde ein automatisiertes Digitalrefraktometer Abbemat der Firma Anton Paar OptoTec benutzt. Das Abbemat besitzt einen monochromatischen, unpolarisierten Lichtstrahl, der durch eine LED mit Hilfe eines auf die Natrium D-Linie justierten Interferenzfilters ( $\lambda_0 = 589 \text{ nm}$ ) erzeugt wird. Dadurch hängt das Reflexionsvermögen  $R$  in folgender Weise vom Einfallswinkel  $\varphi$  ab (siehe Gleichungen (3.4) und (3.5)):

$$R(\varphi) = \frac{\left(\sqrt{n_{D/P}^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi\right)^4}{\left(n_{D/P}^2 - 1\right)^2} + \frac{\left(n_{D/P}^2 \cos \varphi - \sqrt{n_{D/P}^2 - \sin^2 \varphi}\right)^2}{\left(n_{D/P}^2 \cos \varphi + \sqrt{n_{D/P}^2 - \sin^2 \varphi}\right)^2}. \quad (3.13)$$

Das Intensitätsprofil des reflektierten Strahls zeigt für den Grenzwinkel der Totalreflexion eine scharfe Kante an der Hell-Dunkelgrenze, der so genannten Schattenlinie. Die Ausmessung dieser Schattenlinie erlaubt eine hochpräzise Bestimmung von  $n_{D \text{ Probe}}$ . Das Informationsvolumen an der Grenzschicht zwischen Messprisma und Probe beträgt in etwa  $5 \times 5 \times 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ . Die

absolute Messgenauigkeit dieses Refraktometers liegt bei  $4 \cdot 10^{-5}$ , die Auflösung bei  $10^{-6}$ . Diese hohe Präzision wird unter anderem durch Ausmessen des Intensitätsprofils im Bereich der scharfen Kante mittels einer Photodiodenzeile und durch datenanalytisches Anpassen des gemessenen Intensitätsprofils mittels Fresnel'scher Formel erreicht. Diese hohe Genauigkeit wurde unter anderem von Anton Paar OptoTec durch Kalibration mit diversen über den Messbereich verteilten Referenzflüssigkeiten erzielt. Dabei wurden außerdem Unzulänglichkeiten des Strahlenganges, wie Abbildungsfehler der Linsen, Abstrahlcharakteristik der LED, Spannungsdoppelbrechung im Prisma und der Goos-Hänchen-Effekt [33] herauskalibriert. Optische Heterogenitäten und die daraus resultierende elastische Lichtstreuung führen zu einer Verschmierung der Kante der Totalreflexion des Intensitätsprofils. Dies verringert natürlich die Genauigkeit des Refraktometers und führt im Extremfall zum Versagen des Messgerätes. Im Falle hochkonzentrierter Nanokomposite wurde durch Überprüfung des Schattenlinienprofils die korrekte Funktionsweise des Refraktometers sichergestellt.

In Hinblick auf die beabsichtigten Brechungsindexmessungen wurden mehrere Modifikationen des Refraktometers gegenüber der Standardversion notwendig. Diese wurden von der Firma Anton Paar OptoTec im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Krüger durchgeführt: die optimierte Abdichtung der Messkammer erlaubt tagelange Messungen ohne signifikanten Feuchtigkeitseinfluss aus der Atmosphäre auf die Probe. Durch Mitführung der Temperierung des Aluminiumdeckels mit der Temperatur des Messprismas werden unerwünschte Temperaturgradienten innerhalb der Probe reduziert. Letztlich wurde die Temperierung von Optik und Elektronik verbessert, was die Messgenauigkeit und Langzeitstabilität des Gerätes erhöht. Die bei dem so modifizierten Refraktometer erreichte herausragende Präzision wurde durch Untersuchungen der Strukturbildung in Ethanol/Wasser Mischungen nachgewiesen [93].

Zu Beginn dieser Doktorarbeit wurde davon ausgegangen, dass Brechungsindexmessungen an den Epoxidklebstoffen nur zu Beginn des Polymerisationsvorganges durchgeführt werden könnten, weil eine Schädigung des Messprismas bei Ablösen des Polymerisats auf jeden Fall verhindert werden muß. Der Wunsch, den messbaren Polymerisationsbereich auszudehnen hat uns veranlasst nach geeigneten Lösungsmitteln für Epoxide zu suchen. Der Test unterschiedlicher Lösungsmittel ergab, dass glasartige Epoxide vom Yttrium-Aluminium-Granat Prisma durch geeignete Behandlung mit Dimethylformamid entfernt werden können. Erst durch diesen experimentellen Fortschritt wurden optische Untersuchungen mittels Refraktometrie und Infrarot

Spektroskopie zum Polymerisationsverhalten von Epoxidklebstoffen im gesamten Bereich der Gelation, insbesondere in der Nähe der chemisch induzierten Sol/Gel und Glasübergänge ermöglicht.

## 3.4 Brillouin Spektroskopie

### 3.4.1 Einige grundlegende Aspekte

Im Rahmen dieser Arbeit ist mit Brillouin Spektroskopie die inelastische Streuung des sichtbaren Lichtes an thermisch angeregten Schallwellen bei Hyperschallfrequenzen gemeint [16, 78]. Innerhalb einer quantenphysikalischen, kinematischen Beschreibung wird Brillouinstreuung als Folge inelastischer Stöße von Photonen an akustischen Phononen unter Impuls- und Energieerhaltung betrachtet [16, 78, 94, 95]. In der Brillouin Spektroskopie wird der akustische Wellenvektor  $\vec{q}$  durch die Streugeometrie [16, 78, 96, 97] vorgegeben, die zugehörige Phononenkreisfrequenz  $\omega$  ist die Messgröße. Es gelten Impuls- und Energieerhaltungssatz:

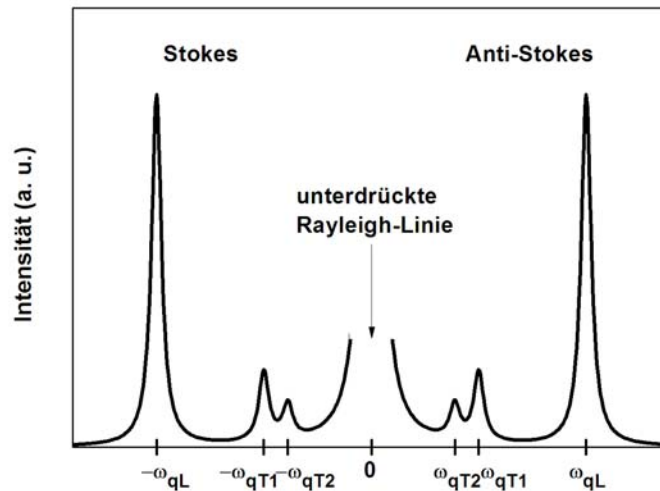
$$\vec{k}_s^\pm = \vec{k}_i \pm \vec{q}^\pm, \quad (3.14)$$

$$\hbar\Omega_s^\pm = \hbar\Omega_i \pm \hbar\omega^\pm. \quad (3.15)$$

Hierbei bezeichnen  $\vec{k}_{i,s}$  und  $\Omega_{i,s}$  die Wellenvektoren, beziehungsweise die Kreisfrequenzen des einfallenden (i) und des gestreuten (s) Lichtes. Das positive Vorzeichen steht für die Phononenvernichtung (Anti-Stokes Streuung), das negative für die Phononenerzeugung (Stokes Streuung).

Im Allgemeinen werden bei gegebenem Wellenvektor  $\vec{q}$  in einem einkristallinen Festkörper drei orthogonal polarisierte akustische Phononen mit unterschiedlichen Kreisfrequenzen  $\omega(p)$ , mit  $p = 1, 2, 3$ , beobachtet [94, 98-102]. Im Folgenden werden die Begriffe „Phonon“ und „polarisierte Schallwelle“ synonym gebraucht. Dies gilt insbesondere für die Benutzung des Begriffs des Phonons bei flüssigen und festen amorphen Materialien. In einkristallinen Festkörpern existieren für gegebenes  $\vec{q}$  im Allgemeinen eine quasi-longitudinal polarisierte und zwei quasi-transversal polarisierte Phononenmoden [94, 98-102]. Für isotrope Festkörper entarten die zwei quasi-transversal polarisierten akustischen Phononen zu einer rein transversal polarisierten Mode. Diese Schermode überdämpft in einfachen Flüssigkeiten und tritt also im Brillouin

Spektrum nicht mehr als propagierende Mode auf [95]. In dem Falle, dass die akustischen Moden an molekulare Strukturrelaxatoren koppeln, können bei hinreichend hohen Messfrequenzen auch in Flüssigkeiten transversal polarisierte Schallmoden beobachtet werden [89, 90, 95]. Dieser wichtige Aspekt wird im folgenden Abschnitt 3.4.2 ausführlicher behandelt.



**Abb. 3.2.** Brillouinspektrum für einen elastisch anisotropen Festkörper mit einer quasi-longitudinal (qL) und zwei quasi-transversal (qT1, qT2) polarisierten akustischen Moden, zentriert um die Rayleigh-Linie.

In Abbildung 3.2 wird ein typisches Brillouinspektrum für einen einkristallinen Festkörper schematisch gezeigt. Die Brillouinspektren sind um die Kreisfrequenz  $\Omega_i$  der Rayleighlinie (elastisch gestreutes Licht) zentriert, wobei üblicherweise deren Kreisfrequenz  $\Omega_i$  auf den Wert null gesetzt wird. Die Stokes- und Anti-Stokeslinien eines akustischen Phonons befinden sich demgemäß bei den Kreisfrequenzen  $\omega(p, \vec{q})$ . Der Energieübertrag ist bei der Brillouinstreuung sehr gering und beträgt ca.  $10^{-5}$  der Energie des eingestrahnten Photons. Somit liegen die Phononenfrequenzen typischerweise im GHz-Bereich.

In dieser Arbeit werden exklusiv die 90A- und Rückwärtsstreugeometrie an elastisch isotropen, aber nicht immer homogenen Medien benutzt (siehe Abbildung 3.3) [16, 78, 96, 97]. Die Sonderstellung der 90A-Streugeometrie im Vergleich zu anderen Streugeometrien besteht darin, dass der Phononenwellenvektor  $\vec{q}^{90A}$  unabhängig vom Brechungsindex der isotropen

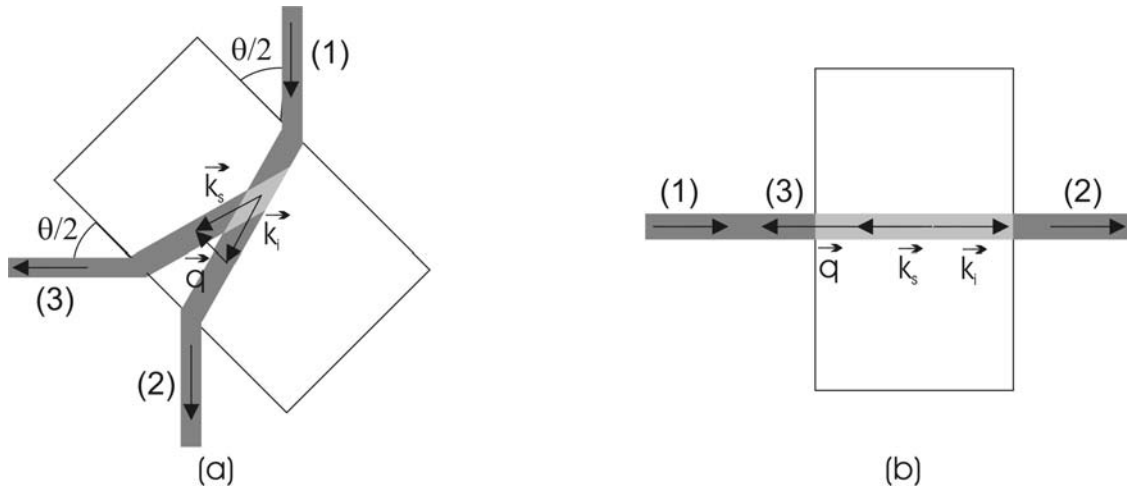


Probe ist. Daraus ergibt sich eine vom Brechungsindex unabhängige Phononenwellenlänge

$$\Lambda^{90A} = 2\pi/q^{90A} :$$

$$\Lambda^{90A} = \lambda_0 / \sqrt{2} = 376 \text{ nm} . \quad (3.16)$$

Hierbei bezeichnet  $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$  die Vakuumwellenlänge des Lasers (Verdi von Coherent). Die 90A-Streugeometrie ist ein Sonderfall der  $\theta A$ -Streugeometrie, bei der die Probe bezüglich des Interferometers in Antireflexionsstellung steht und  $\theta$  dem äußeren Streuwinkel entspricht [69, 97].



**Abb. 3.3.** Schematische Darstellung der Proben (Rechtecke), untersucht in (a) 90A-Streugeometrie und (b) Rückwärtsstreugeometrie. (1) Einfallender Laserstrahl, (2) Durchschuss des Hauptstrahlengangs, (3) beobachtetes Streulicht. Das Streuvolumen ist jeweils in hellgrau dargestellt.  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_s$ : einfallender und gestreuter Wellenvektor,  $\vec{q}$ : Wellenvektor des vom Streuprozess betroffenen Phonons,  $\theta/2 = 45^\circ$ .

Bei Vernachlässigung der akustischen Dämpfung sind für diese Streugeometrie auch die Phasengeschwindigkeiten  $v_{L,T}^{90A} = \omega_{L,T}^{90A} / q^{90A}$  der longitudinal und transversal polarisierten akustischen Moden unabhängig vom Brechungsindex:

$$v_{L,T}^{90A}(q^{90A}) = \frac{2\pi \cdot f_{L,T}^{90A}}{q^{90A}} = f_{L,T}^{90A} \cdot \Lambda^{90A} = \frac{\lambda_0 \cdot f_{L,T}^{90A}}{\sqrt{2}} . \quad (3.17)$$

Der Hauptvorteil der Rückwärtsstreugeometrie gründet auf dem vergleichsweise großen Streuvolumen (siehe Abbildung 3.3). Wie sich aus den Abschnitten 4.6 und 6 ergibt, erlaubt diese Streugeometrie Nichtgleichgewichtsprozesse, die im Laufe von Minuten bis Stunden ablaufen

auch bei Laserleistungen von wenigen Milliwatt zeitlich gut aufzulösen. Der Brechungsindex  $n_{\lambda_0}$  des Streuvolumens geht gemäß:

$$\Lambda^{180} = 2\pi/q^{180} = \lambda_0/2n_{\lambda_0} \quad (3.18)$$

in die Phononenwellenlänge  $\Lambda^{180}$  und den Betrag des Phononenwellenvektors  $\vec{q}^{180}$  ein. Folglich verändert sich der Wellenvektor  $\vec{q}^{180}$  während Temperaturänderungen oder anders verursachten Modifikationen des Brechungsindex im Streuvolumen. In der Rückwärtsstreugeometrie ist für elastisch isotrope Proben aufgrund der elasto-optischen Kopplung, beschrieben durch den Pockels Tensor [102], nur die Lichtstreuung an longitudinal polarisierten Schallwellen beobachtbar [103]. Die longitudinale Schallgeschwindigkeit hängt bei Vernachlässigung von akustischen Verlusten in folgender Weise von der Schallfrequenz und dem Brechungsindex ab:

$$v_L^{180}(q^{180}) = \frac{2\pi \cdot f_L^{180}}{q^{180}} = f_L^{180} \cdot \Lambda^{180} = \frac{\lambda_0 \cdot f_L^{180}}{2n_{\lambda_0}}. \quad (3.19)$$

Bei Kenntnis der Massendichte  $\rho$  können aus den gemessenen Schallgeschwindigkeiten der longitudinale und der transversale elastische Modul  $c_{11}$  und  $c_{44}$  bestimmt werden:

$$c_{11,44} = \rho \cdot v_{L,T}^2. \quad (3.20)$$

Bei akustisch inhomogenen Proben hängt es von den räumlichen Dimensionen der Inhomogenitäten im Vergleich zur Phononenwellenlänge und zur Dimension des Streuvolumens ab, inwiefern sie brillouinspektroskopisch getrennt erfasst werden. Falls die Dimensionen der Inhomogenitäten deutlich kleiner als die Phononenwellenlänge sind, werden ihre akustischen Eigenschaften räumlich gemittelt. Vorausgesetzt, dass sie größer sind als die Phononenwellenlänge und die Volumenbeiträge der Inhomogenitäten im Streuvolumen hinreichend groß sind, erzeugt jede Inhomogenität ihr eigenes Brillouinspektrum im gemessenen Spektrum. Das gemessene Spektrum besteht also aus einer Superposition der einzelnen Brillouinspektren der beteiligten Inhomogenitäten. Es ist klar, dass im Falle geringer Unterschiede der elastischen Eigenschaften der Inhomogenitäten eine spektrale Trennung der verschiedenen Phononenkomponenten schwierig oder gar unmöglich werden kann.

### 3.4.2 Spektralverteilung des Brillouin Streulichtes

Ein zum kinematischen alternativer Ansatz wird als nächstes die Ursachen der inelastischen Lichtstreuung und der akustischen Dämpfung verdeutlichen [78, 95]. Betrachten wir die Streuung des elektrischen Anteils einer auf die dielektrische Probe einfallenden ebenen elektromagnetischen Welle mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_i$ , der Kreisfrequenz  $\Omega_i$  und der Polarisationsrichtung  $\hat{e}_i$ :

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\Omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} \hat{e}_i. \quad (3.21)$$

Die räumlich und zeitlich fluktuierenden dielektrischen Eigenschaften dieser Probe werden durch den Dielektrizitätstensor  $\underline{\underline{\epsilon}}(\vec{r}, t)$  beschrieben. Falls nur räumliche Fluktuationen des Dielektrizitätstensors bei optischen Frequenzen vorliegen, findet elastische Lichtstreuung statt und es gilt:  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s|$  und  $\vec{k}_i \neq \vec{k}_s$ . Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Art von Streuung in Nanokompositen aufgrund der deutlich abweichenden Brechungsindizes des Epoxides von den darin eingebetteten Nanopartikeln beobachtet.

Inelastische Lichtstreuung der einfallenden Welle tritt ein wenn der Tensor  $\underline{\underline{\epsilon}}(\vec{r}, t)$  für optische Frequenzen sowohl räumlich als auch zeitlich variiert. Zum Verständnis dieses mittels Brillouin Spektroskopie untersuchten Typs von Lichtstreuung müssen mehrere Aspekte betrachtet werden: erstens die räumlich-zeitlichen Fluktuationen der Probe, die an deren optischen Eigenschaften koppeln können [102], zweitens die Stärke dieser Kopplung und drittens die resultierenden optischen Eigenschaften. Die räumlich-zeitlichen Fluktuationen der Probe werden in relaxierende Fluktuationen, wie zum Beispiel Entropiefluktuationen und propagierende Fluktuationen, wie beispielsweise Dichtefluktuationen unterteilt. Die zugehörigen Moden sind diffusiver oder propagierender Natur. Schallwellen werden im Allgemeinen durch thermisch angeregte Deformationsfluktuationen hervorgerufen. In idealen Flüssigkeiten degenerieren letztere zu Dichtefluktuationen.

Die elasto-optische Kopplung zwischen den Deformations- und den dielektrischen Fluktuationen wird mittels der Pockelskoeffizienten [102] beschrieben. Meist ist die Kopplung der Scherdeformationen an die dielektrischen Eigenschaften geringer als jene der longitudinalen Deformationen. Beispielsweise ist im Falle der in Unterkapitel 5.2 diskutierten Kaisers Glyzeringelatine die elasto-optische Kopplung zwischen Scherphononen und Dielektrizitätstensor

derart gering, dass Scherphononen nicht beobachtet werden. Wie in Kapitel 7 erläutert wird, kann bei Gültigkeit der generalisierten Cauchy Relation interessanterweise der Schermodul aus dem longitudinalen Modul für viele elastisch isotrope Materialien berechnet werden [16, 23-28].

Für isotrope Materialien kann der räumlich-zeitlich fluktuierende Dielektrizitätstensor wie folgt aufgespalten werden:

$$\underline{\underline{\epsilon}}(\vec{r}, t) = \langle \epsilon(\vec{r}, t) \rangle_{\vec{r}, t} \cdot \underline{\underline{E}} + \underline{\underline{\delta\epsilon}}(\vec{r}, t), \quad (3.22)$$

wobei  $\langle \epsilon(\vec{r}, t) \rangle_{\vec{r}, t}$  den räumlich-zeitlichen Mittelwert der Dielektrizitätskonstanten der betrachteten Probe,  $\underline{\underline{E}}$  den Einheitstensor zweiter Ordnung und  $\underline{\underline{\delta\epsilon}}(\vec{r}, t)$  die dielektrischen Fluktuationen um den Mittelwert herum darstellen [95]. Es sind die Außerdiagonalelemente von  $\underline{\underline{\delta\epsilon}}(\vec{r}, t)$  welche für die Scherphononen im Spektrum verantwortlich sind [95]. Für die Berechnung des Streuanteils des Lichtes kann bei Vernachlässigung von räumlichen makroskopischen Heterogenitäten  $\langle \epsilon(\vec{r}, t) \rangle_{\vec{r}, t} = 0$  gesetzt werden. Durch die Polarisationsrichtungen der einfallenden Welle  $\hat{e}_i$  und der betrachteten gestreuten Welle  $\hat{e}_s$  werden die für das Streulicht relevante Komponenten  $\delta\epsilon_{is}$  des Dielektrizitätstensors ausgewählt:

$$\delta\epsilon_{is} = \hat{e}_s \cdot \underline{\underline{\delta\epsilon}}(\vec{r}, t) \cdot \hat{e}_i. \quad (3.23)$$

Die dielektrischen Fluktuationen können mittels der räumlich-zeitlichen Autokorrelation von  $\delta\epsilon_{is}$  beschrieben werden, wobei V das Streuvolumen und T das betrachtete Zeitintervall bezeichnet:

$$\left\langle \overline{\delta\epsilon_{is}(\vec{r} + \vec{r}', t + t') \cdot \delta\epsilon_{is}(\vec{r}, t)} \right\rangle_{\vec{r}, t} = \frac{1}{T \cdot V} \int_{-T/2}^{T/2} dt \int_V d\vec{r} \delta\epsilon_{is}(\vec{r} + \vec{r}', t + t') \cdot \delta\epsilon_{is}(\vec{r}, t). \quad (3.24)$$

Der dynamische Strukturfaktor  $S_{is}(\vec{q}, \omega)$  der in  $\vec{k}_s$ -Richtung propagierenden Komponente des Streulichtes ergibt sich aus der räumlich-zeitlichen Fourier Transformierten der Autokorrelationsfunktion von  $\delta\epsilon_{is}$ :

$$S_{is}(\vec{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \int_V d\vec{r} e^{i\vec{r} \cdot \vec{q}} \left\langle \overline{\delta\epsilon_{is}(\vec{r} + \vec{r}', t + t') \cdot \epsilon_{is}(\vec{r}, t)} \right\rangle_{\vec{r}, t}. \quad (3.25)$$

Zusätzlich zum dynamischen Strukturfaktor berücksichtigt die messbare spektrale Leistungsdichte  $I_{is}(\vec{q}, \omega) = A_{is} \cdot S_{is}(\vec{q}, \omega)$  anhand des Faktors  $A_{is}$  unter anderem die Intensität  $E_0^2$  des einfallenden Lichtes.

Wie oben schon angedeutet, werden die für die Brillouinstreuung verantwortlichen dielektrischen Fluktuationen auf thermisch angeregte Fluktuationen des Deformationstensors zurückgeführt [98-100]. Nach Onsager [13] entwickeln sich diese Elementaranregungen nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie entsprechende makroskopische Anregungen mit Amplituden im Bereich der linearen Antwort. Im Rahmen der linearen Antwort-Theorie ist die elastische Auslenkung  $\vec{u}(\vec{q}, \omega)$  über den elastischen Suszeptibilitätstensor  $\underline{\underline{\chi}}(\vec{q}, \omega)$  mit der thermisch fluktuierenden elastischen Kraftdichte  $\vec{f}(\vec{q}, \omega)$  verknüpft:

$$u_i(\vec{q}, \omega) = \chi_{il}(\vec{q}, \omega) \cdot f_l(\vec{q}, \omega), \text{ mit } i, l = 1, 2, 3. \quad (3.26)$$

Unter Berücksichtigung der speichernden und dissipativen Anteile der elastischen Energie durch die symmetrischen Tensoren vierter Stufe der elastischen Moduln  $\underline{\underline{c}}$  und der Viskositäten  $\underline{\underline{\eta}}$ , verhalten sich die Auslenkungen  $u_i(\vec{q}, \omega)$  wie gedämpfte harmonische Oszillatoren. Die Komponenten der inversen elastischen Suszeptibilität lauten:

$$\chi_{il}^{-1}(\vec{q}, \omega) = \sum_{jk=1}^3 c_{ijkl} q_j q_k - \omega \sum_{jk=1}^3 \eta_{ijkl} q_j q_k - \rho \omega^2 \delta_{il}. \quad (3.27)$$

Der Tensor  $\underline{\underline{\chi}}^{-1}(\vec{q}, \omega)$  kann abhängig von  $\vec{q}$  und  $\omega$  diagonalisiert werden, woraus sich ergibt:

$$\underline{\underline{\chi}}(\vec{q}, \omega) = \begin{pmatrix} \chi(1, \vec{q}, \omega) & 0 & 0 \\ 0 & \chi(2, \vec{q}, \omega) & 0 \\ 0 & 0 & \chi(3, \vec{q}, \omega) \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

mit

$$\chi(p, \vec{q}, \omega) = \left( q^2 c(p, \vec{q}) - i\omega q^2 \eta(p, \vec{q}) - \rho \omega^2 \right)^{-1}, \quad (3.29)$$

wobei  $p = 1, 2, 3$  den Polarisationszustand der Schallwellen beschreibt. Im klassischen Grenzfall ergibt sich der polarisationsunabhängige dynamische Strukturfaktor  $S(\vec{q}, \omega)$  aus dem Imaginärteil der Suszeptibilität über das Schwankungs-Dissipations Theorem [78]

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{2kT}{\omega} \sum_{p=1}^3 \text{Im}(\chi(p, \vec{q}, \omega)). \quad (3.30)$$

Wie auf Seite 21 angesprochen, sind für einen elastisch isotropen Festkörper die Eigenwerte  $\chi(2, \vec{q}, \omega)$  und  $\chi(3, \vec{q}, \omega)$  entartet. Sie verschwinden für ideale isotrope Flüssigkeiten. Aus den

Nullstellen der inversen Suszeptibilität ergeben sich die komplexen Eigenfrequenzen  $\omega^*(p, \vec{q}) = \omega(p, \vec{q}) \pm i\Gamma(p, \vec{q})$ , wobei:

$$\Gamma(p, \vec{q}) = q^2 \eta(p, \vec{q}) / 2\rho \quad (3.31)$$

und

$$\omega(p, \vec{q}) = \sqrt{\omega_0^2(p, \vec{q}) - \Gamma^2(p, \vec{q})} . \quad (3.32)$$

Hierbei bezeichnet  $\Gamma(p, \vec{q})$  die akustische Dämpfung und  $\omega_0(p, \vec{q}) = q\sqrt{c(p, \vec{q})/\rho}$  die Eigenfrequenz der ungedämpften Schallwelle. Die physikalisch relevanten Kreisfrequenzen  $\omega(p, \vec{q})$  und Dämpfungen  $\Gamma(p, \vec{q})$  werden aus dem gemessenen Brillouinspektrum gewonnen durch Entfaltung der Phononendoublets unter Einbeziehung der Filtereigenschaften des Spektrometers entlang des optischen Weges. Nach dieser Entfaltung entsprechen  $\omega(p, \vec{q})$  der Linienposition und  $\Gamma(p, \vec{q})$  der halben Halbwertsbreite (HWHM) der Phononendoublets. Eine steigende Halbwertsbreite bedeutet also eine verringerte Lebenszeit der betrachteten Phononenmode  $(p, \vec{q})$ . Die hier eingeführte Lebenszeit der Phononenmode und die aus der Ultraschallphysik bekannte räumliche Dämpfung sind über die Schallgeschwindigkeit verknüpft. Bei sehr geringer zeitlicher Dämpfung, das heißt  $\Gamma^2 \ll \omega_0^2$ , entspricht die Kreisfrequenz  $\omega$  praktisch  $\omega_0$ .

Ein wesentlicher Dämpfungsmechanismus betrifft die Kopplung zwischen den Phononenmoden und molekularen Freiheitsgraden. Diese akustische Hintergrunddämpfung beruht auf Energieverlust der kohärenten Phononen an die Moleküldynamik. In heterogenen Materialien wie Nanokompositen kann optische und akustische elastische Streuung zusätzlich erheblich zur Verringerung der effektiven Phononenlebenszeit beitragen [79, 80].

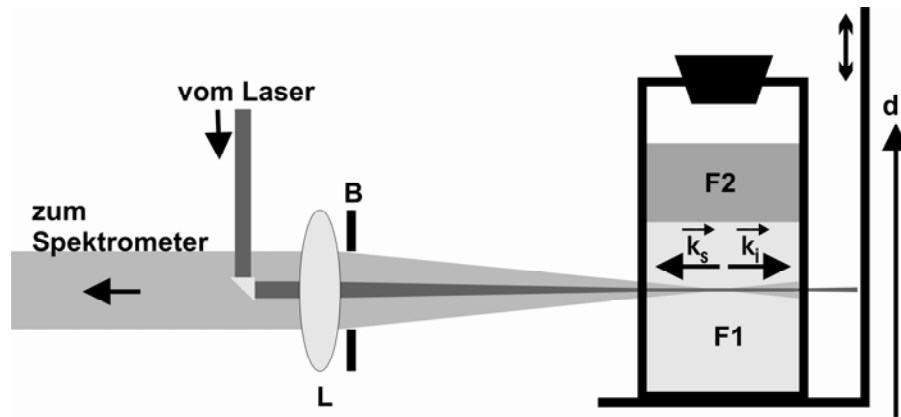
Ein weiterer Beitrag zur Hyperschalldämpfung sind molekulare Strukturrelaxationen mit einer Hauptrelaxationsfrequenz im Gigahertzbereich, was einer Hauptrelaxationszeit  $\tau$  von Nanosekunden entspricht [16, 78, 89, 90, 95]. Der Begriff der Strukturrelaxation soll verdeutlichen, dass die Brillouin Spektroskopie keine lokalen molekularen Relaxationsphänomene beobachtet, sondern deren Kopplung an die beteiligten hydrodynamischen Moden [16, 78, 95]. Dies gilt insbesondere für korrelierte molekulare Relaxationsprozesse, welche auch als Strukturrelaxationen bezeichnet werden. Die Beschreibung letztgenannter Relaxationsprozesse findet häufig durch frequenzabhängige Viskositätskoeffizienten statt [95]. In dem Falle werden die Viskositätskoeffizienten zu komplexen Größen. Diese Relaxationsprozesse spielen insbe-

sondere in glasbildenden Flüssigkeiten eine wesentliche Rolle und sind deshalb für die vorliegende Arbeit von großer Wichtigkeit. Wie im vorigen Kapitel 2 erläutert wurde, kann die Glasbildung einer Flüssigkeit sowohl durch eine Erniedrigung der Temperatur, als auch durch eine fortschreitende Polymerisation hervorgerufen werden. Ist unter gegebenen äußeren Bedingungen die Hauptrelaxationsfrequenz  $1/\tau$  des Relaxationsprozesses viel größer als die gemessene Phononenfrequenz  $\omega$ ,  $\omega\tau \ll 1$ , befindet sich die Probe bezüglich der Messfrequenz im Niederfrequenzgleichgewichtszustand (fast motion regime) [16, 78]. Der slow motion regime,  $\omega\tau \gg 1$ , entspricht dem Gleichgewichtszustand bei hohen Frequenzen für den die Strukturrelaxation hochfrequenzgeklemt ist [16, 78]. Eine hochfrequenzgeklemt gemessene isotrope Flüssigkeit liefert über den Imaginärteil der komplexen Viskositäten einen Beitrag zum Realteil der komplexen elastischen Moduln. Im Falle des Schermoduls erhält dieser im frequenzgeklemten Zustand einen von null verschiedenen Realteil, der sich zum Beispiel in der Brillouin Spektroskopie in einem entsprechenden Phononendoublet widerspiegelt.

Eine Sonderrolle spielt bei der Untersuchung derartiger Relaxationsprozesse die Situation  $\omega\tau \approx 1$ . Bei dieser Bedingung liefert die Relaxationsdämpfung einen Maximalbeitrag zur akustischen Hintergrunddämpfung. In Flüssigkeiten wird die Temperatur, bei der  $\omega \cdot \tau(T) \approx 1$  gilt als dynamische Glasübergangstemperatur  $T_{g \text{ dyn}}$  bezeichnet [16, 78, 89].  $T_{g \text{ dyn}}$  ist also keine substanzspezifische Größe, sondern hängt auch von der Messfrequenz ab. Dieser Übergangsbereich  $\omega \cdot \tau(T) \approx 1$  trennt den fast motion vom slow motion regime und damit zwei unterschiedliche Gleichgewichtszustände der gleichen Messgröße.

### 3.4.3 Raster Brillouin Mikroskopie

Für die Beschreibung eines klassischen Tandem Brillouin Spektrometers wird auf [16, 78] verwiesen. Alle Messungen wurden mit einem modifizierten Sechs Pass Tandem Fabry-Pérot Interferometer von JRS Scientific Instruments durchgeführt. Die Frequenzauflösung der Apparatur liegt im Prozent- bis Promille-Bereich. Für eine typische Phononenfrequenz  $f = \omega/2\pi$  von 10 GHz liegt die Auflösungsgrenze also bestenfalls im 10 MHz-Bereich. Die Auflösung der Schalldämpfung liegt üblicherweise im 100 MHz-Bereich und ist folglich um einen Faktor zehn schlechter.



**Abb. 3.4.** Schematischer Aufbau der Rückwärtsstreuung und des Probenaufbaus für Raster Brillouin Mikroskopie. L: Abbildungslinse, B: Blende, F1, F2: Flüssigkeiten 1 und 2,  $\vec{k}_{i,s}$ : einfallender und gestreuter Wellenvektor, d: Vertikale Richtung des Rasterns.

Ein wichtiges Merkmal der Brillouin Spektroskopie besteht darin, dass sie zerstörungsfrei im gesamten Probenvolumen von durchsichtigen Proben messen kann. Seit 2003 wurde die dadurch ermöglichte Brillouin Mikroskopie mit einer räumlichen Auflösung von maximal  $1 \times 1 \times 10 \mu\text{m}^3$  eingesetzt [37, 67-70, 75]. Die in den Abschnitten 4.6, 6 und im Anhang beschriebenen räumlich-zeitlich aufgelösten Nichtgleichgewichtsprozesse erforderten einen Kompromiss zwischen hoher räumlicher und hoher zeitlicher Auflösung, der zur Raster Brillouin Mikroskopie Technik führte, die in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt ist [42-44]. Hierfür wurde die Rückwärtsstreuengeometrie mit einer vertikalen Verschiebemöglichkeit verknüpft. Durch die exakt einstellbaren, feinen Schritte des elektronisch kontrollierten vertikalen Verschiebeschlittens wurden die Hyperschalleigenschaften der Probe mit einer Auflösung von 20 bis 200 Mikrometer entlang der Verschiebeachse abgetastet. Die Rückwärtsstreuung in Kombination mit einer quaderförmigen Küvette aus Quarzglas der Dimensionen  $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$  liefert eine Länge für das Streuvolumen von 1 cm. Der Strahl wurde im Regelfall in die Mitte der Küvette fokussiert. Wegen der Strahlfokussierung variierte die laterale Dimension des Strahls zwischen  $10 \mu\text{m}$  und  $50 \mu\text{m}$ . Wie in Abschnitt 3.4.1 erwähnt, erlaubt die geringe Laserleistung von weniger als 5 mW, verknüpft mit dem großen Streuvolumen der Rückwärtsstreuengeometrie einen großen Streuquerschnitt und damit eine für Brillouin Spektroskopie außergewöhnlich hohe zeitliche Auflösung von maximal 10 s pro Spektrum.



Das Entwicklungspotenzial der Raster Brillouin Mikroskopie ist längst nicht ausgeschöpft. Mögliche ergänzende Parameter wären die Rotation der Probe (mechanische Anisotropie) und ein dreidimensionales Abbildungsverfahren.



## Kapitel 4

# Zur Polymerisation von Epoxiden und Epoxid/Aluminiumoxid Nanokompositen: Grundlagen und erste Ergebnisse

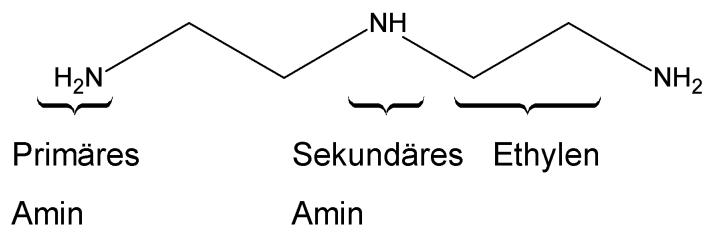
In diesem Kapitel werden die benutzten Epoxidprodukte, die Natur und die Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Nanoteilchen und Literaturkenntnisse über die chemischen Reaktionsmechanismen der Epoxide kurz eingeführt. Des Weiteren wird im Kontext der vorliegenden Dissertation der Einfluss von Wasser auf reagierende Epoxide diskutiert. Es werden erste Ergebnisse zu Grenzflächeneinflüssen von Aluminiumoxid Nanopartikeln und von Transportprozessen auf den Polymerisationsvorgang und die begleitenden Phasenübergänge in Nanokompositen vorgestellt. Die Untersuchungen von Transport- und Strukturbildungsprozessen während des Polymerisationsprozesses von Nanokompositen wurden an einem System, bestehend aus einem Nanopartikel gefüllten Harz und dem darüber geschichteten Härter mittels der hierfür speziell entwickelten Raster Brillouin Mikroskopie Technik (siehe Abschnitt 3.4.3) durchgeführt.

### *4.1 Vorstellung der Komponenten der Epoxide und Nanokomposite*

#### **4.1.1 Härter und Harze**

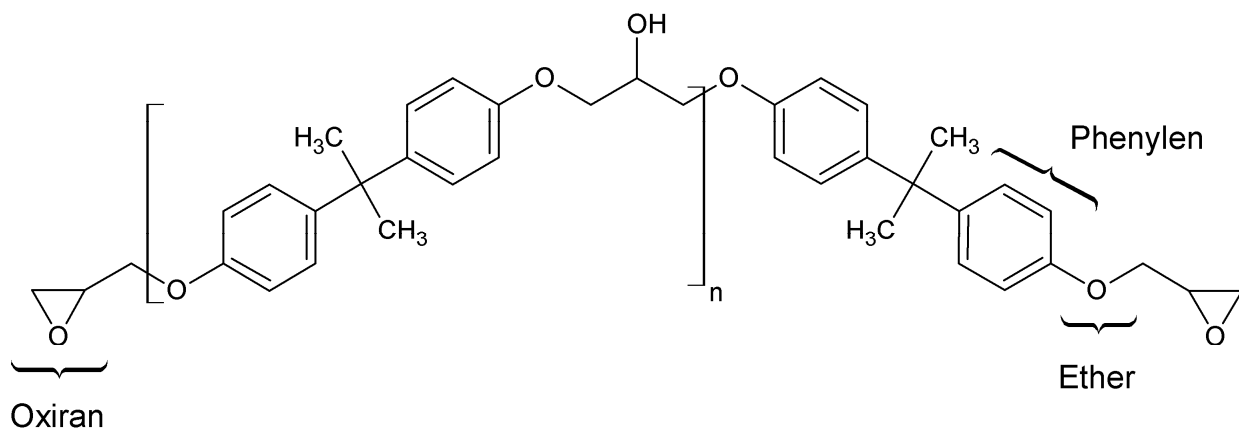
Als Härter wurde das aliphatische Amin Diethylentriamin (DETA) der Firma Fluka Chemie, mit einer Reinheit von über 97 % benutzt. In Abbildung 4.1 ist die lineare Konformation dieses Moleküls dargestellt. Andere Konformationen, wie beispielsweise eine Ringförmige sind möglich. In dieser Dissertation steht aus Sicht der Wechselwirkungen des DETAs die Bildung kovalenter Bindungen während der Polymerisation mit Harzen der Familie Diglycidylether des Bisphenol A im Vordergrund [17-20, 37, 38, 104, 105]. Die primären und sekundären Amingruppen des DETAs sind die wesentlichen chemisch reaktiven Gruppen, die zur

Vernetzung des Epoxides führen. Wegen seiner Hygroskopie wird das bei Raumtemperatur flüssige DETA stets auf einem Molekularsieb mit 3 Å Porendurchmesser in abgeschlossenen Flaschen gelagert. Bei Kontakt zur Luft finden chemische Reaktionen zwischen den recht reaktiven primären und sekundären Amingruppen des DETAs mit Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid statt. Als Reaktionsprodukt entsteht ein weißliches, in DETA lösliches Salz, das Ammonium und Hydrogenkarbonat, beziehungsweise Karbonat enthält [38, 104].



**Abb. 4.1.** Strukturformel von DETA.

Weitere Bindungstypen spielen im Folgenden eine untergeordnete Rolle. Die polaren Amingruppen des DETAs sind für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen im reinen DETA verantwortlich [61, 62, 89, 90]. Diese führen, ähnlich wie in Wasser, zu zeitlich instabilen Assoziaten und Netzwerkstrukturen. In Abschnitt 4.5 und im Anhang wird Strukturbildung, die auf Komplexbindungen zwischen DETA und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen [81, 106], beziehungsweise DETA und Wasser [44] beruht, andiskutiert. Einige Kenngrößen von DETA sind in Tabelle 4.1 angegeben.



**Abb. 4.2.** Strukturformel von DGEBA.  $n = 0$ : Monomer,  $n = 1, 2, \dots$ : Dimer, Trimer, usw.

Je nach Fragestellung kam eins von drei Epoxidharzen der Familie Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) zum Einsatz. Die in der Strukturformel 4.2 dargestellten Oxirangruppen sind die für die Polymerisation mit dem DETA wesentlichen reaktiven Gruppen.

**Tabelle 4.1.** Eigenschaften des DETAs und der amorphen Modifikationen von DGEBA DER 332 und DER 331 ([105, 107] und eigene Messungen). Angaben bei  $(295 \pm 0.5)$  K .

Konstituent	DGEBA DER 331	DGEBA DER 332	DETA
Molmasse (g/mol)	$\sim 374$	340	103.2
Epoxidequivalentgewicht (g/eq) <sup>a, b</sup>	182-192	171-175 <sup>c</sup>	$20.6 \pm 0.1$
Schmelztemperatur (K)	/	$315 \pm 0.5$	$234 \pm 1$
$T_{g \text{ stat}}$ (K)	$244 \pm 1$	$243 \pm 1$	$160 \pm 1$
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	$1.16 \pm 0.01^b$	$1.157 \pm 0.001$	$0.947 \pm 0.001$
Brechungsindex	$1.571 \pm 0.001$	$1.570 \pm 0.001$	$1.482 \pm 0.001$
Viskosität (Pa's) <sup>b</sup>	$13 \pm 2$	$5 \pm 1$	$0.007 \pm 0.001$
$v_L^{180}$ (m/s)	$2550 \pm 10$	$2500 \pm 50$	$1810 \pm 10$
$\Gamma_L^{180}$ (GHz)	$0.7 \pm 0.3$	$0.7 \pm 0.3$	$1.0 \pm 0.1$
$c_{11}^{90A}$ (GPa)	$7.0 \pm 0.1$		$3.3 \pm 0.1$
$c_{44}^{90A}$ (GPa)	$1.5 \pm 0.5$		/

<sup>a</sup> Masse des Harzes oder Härters das ein Mol, für die Epoxidreaktion relevante Gruppen enthält.

<sup>b</sup> Produktdatenblatt.

<sup>c</sup> Reines Monomermaterial: 170 g/eq.

Bei früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppe wurde immer das DGEBA DER 332 der Firma Dow Europe benutzt, das fast ausschließlich DGEBA-Monomere enthält. Dessen Strukturformel ist in Abbildung 4.2 gezeigt, wobei  $n = 0$  dem Monomer entspricht und  $n = 1, 2, \dots$  den Dimeren, Trimeren, usw. Da sich die Schmelztemperatur von DGEBA-Monomeren ungefähr 42 K oberhalb von Raumtemperatur befindet [105], liegt das Harz bei Raumtemperatur, bei der fast alle Untersuchungen durchgeführt wurden als unterkühlte Schmelze vor. Im Prinzip kann DGEBA also unter normalen Bedingungen kristallisieren. Die DGEBA Kristalle haben monokline Symmetrie [108] und sind von der Polymerisation mit DETA ausgeschlossen. Die Kristallisationsneigung des reinen DGEBA ist bei Raumtemperatur allerdings so schwach, dass sie im Regelfall vernachlässigt werden kann. Inwieweit die Gegenwart von Störungen, wie zum Beispiel DETA Molekülen oder Nanopartikel die Keimbildung der DGEBA-Monomere fördert, kann nicht beurteilt werden. Deshalb wurde vorsichtshalber für Langzeitmessungen meistens das

kommerziell erhältliche Harz DGEBA DER 331 (Dow Europe) bevorzugt. Dessen geringere Kristallisationsrate gründet auf einem höheren Anteil an Di-, Trimeren usw. im Vergleich zum DER 332. Wie aus Tabelle 4.1 ersichtlich, sind viele Eigenschaften des DER 331 und des DER 332 sehr ähnlich. In diesem Sinne werden die leichten Eigenschaftsunterschiede beider Harze für die angestrebten allgemeingültigen Aussagen dieser Dissertation in den meisten Fällen vernachlässigt. Das Harz, welches für die Epoxid/Siliziumdioxid Nanokomposite verwendet wurde, wird vom Hersteller Nanoresins AG festgelegt. Dieses Harz ist dem DER 332 noch ähnlicher als das DER 331.

#### 4.1.2 Nanopartikel

Industriell werden Nanopartikel aus Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid unter anderem zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Klebstoffen und Schutzschichten eingesetzt [21, 22, 46, 49-59]. Da die eigenschaftsverbessernde Wirkung der Partikel unzureichend verstanden ist, werden von vielen Arbeitsgruppen die Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und dem adhäsiven Matrixmaterial untersucht [46, 49-59]. Die eigene Arbeitsgruppe studiert insbesondere den Einfluss von Nanopartikeln auf die optischen, mechanischen und kalorischen Eigenschaften von Epoxiden [27, 47, 48]. In dieser Dissertation werden neue Ansätze zur Lösung der offenen Fragen gewählt [26, 43, 45].

Die Nanopartikel aus Siliziumdioxid werden von Nanoresins AG durch einen Sol/Gel-Prozess produziert. Unter dem Namen Nanopox A410 werden sie in einer nicht genau spezifizierten DGEBA Matrix im Masseverhältnis DGEBA/Siliziumdioxid (100/67) geliefert. Die Partikel sind mit einer hydrophoben Silanhülle beschichtet, besitzen einen mittleren Teilchendurchmesser von 20 nm [48, 54, 57] und sind amorph. Aufgrund des Herstellungsverfahrens neigen die Nanopartikel nicht zur Agglomeratbildung. Nach Bansal und Ardell [109] ergibt sich ein mittlerer Teilchenabstand (Oberfläche zu Oberfläche) von ca. 6 nm für das Nanopox A410. Der geringe Teilchendurchmesser und die weitgehende Abwesenheit von Agglomeraten sind im Einklang mit der hervorragenden optischen Transparenz des Nanopox. Dank der hohen Transparenz des hochkonzentrierten Nanopox A410 eignet sich dieses gefüllte Harz in besonderem Maße für Untersuchungen mittels optischer Messverfahren.

Als zweite Partikelsorte wurden die Nanopartikel aus Aluminiumoxid Aeroxide Alu C von Evonik Industries AG gewählt. Durch Flammenhydrolyse (Pyrolyse) werden Partikel mit

einer mittleren Größe von 13 nm und einem Oberfläche zu Partikelmasse-Verhältnis von  $(100 \pm 15) \text{ m}^2/\text{g}$  hergestellt [110]. Laut Weitwinkelröntgenstreuung [107] liegen die Partikel bei Raumtemperatur in zwei Kristallstrukturen vor: in der  $\gamma$ -Phase (kubisch) und der  $\delta$ -Phase (tetragonal oder orthorhombisch, ist ungeklärt) [111]. Laut Röntgendiffraktogramm ist kein nennenswerter Anteil des Aeroxide Alu C Pulvers amorph. Während der Pyrolyse entstehen so genannte Aggregate in denen die Primärpartikel über Sinterhalse verbunden sind. Aggregate und Partikel lagern sich außerdem zu Van der Waals gebundenen Agglomeraten zusammen. Laut dynamischer Lichtstreuung liegen die Dimensionen dieser Cluster unterhalb von 300 nm [45]. Im Gegensatz zu den Siliziumdioxidpartikeln sind die Aeroxide Alu C Partikel nicht gezielt oberflächenmodifiziert. Offenbar befinden sich jedoch zumindest Wassermoleküle auf den Oberflächen der Aluminiumoxidpartikel [45, 47, 81]. Wegen der signifikanten Clusterbildung ist bei gleichem Massefüllgrad das Aluminiumoxid gefüllte DGEBA im Vergleich zum Nanopox bedeutend opaker. Deswegen konnte das mit Aluminiumoxid gefüllte DGEBA nur bei geringeren Füllgraden mittels Refraktometrie und Brillouin Spektroskopie untersucht werden. Das Hauptinteresse an diesen Nanopartikeln beruht auf den starken Wechselwirkungen zwischen Aluminiumoxid und Ethylenaminen, wie zum Beispiel dem DETA [20, 81].

## ***4.2 Probenpräparation***

Jedes Harz wurde unter Vakuum bei 328 K während ein bis zwei Stunden entgast. Während dieser Zeit wurden mögliche Kristallite des DGEBA's aufgeschmolzen. Zur Vermeidung von Selbsterhitzung während des Mischens der Edukte aufgrund der chemischen Reaktion wurde die Menge des Epoxidansatzes stets unterhalb von drei Gramm gehalten [38, 104]. Das Mischen der flüssigen Epoxidansätze auf DER 331-Basis und der Nanopox-Komposite wurde der einfachen Handhabung wegen bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach dem Erproben mehrerer Verfahren erschien folgendes am geeignetesten: fürs Auge gut gemischte, blasenfreie Proben wurden durch dreiminütiges Rühren des Harzes und des Härters mit einem Glasstab per Hand, gefolgt von Mischen per Speedmixer (Hauschild; 15 Sekunden bei 3500 Umdrehungen pro Minute) erzielt. Für die Epoxide auf DER 332-Basis wurde die Präparationsvorschrift des BMBF-Projektes „Adhäsion- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen“ [104] übernommen: dementsprechend wurden zwei Gramm DGEBA zum Schmelzen der Kristallite bei

328 K während einer Viertelstunde gerührt. Danach wurde die benötigte Menge DETA hinzugefügt und das Probengläschen geschlossen. Der Ansatz wurde während fünf Minuten bei 328 K per Magnetrührer vermischt und danach während einer Minute in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgeschreckt. Als Vorteil dieses Verfahrens gelten einerseits die gesicherte Abwesenheit von DGEBA-Kristalliten nach der Präparation und andererseits das bessere mechanische Mischen infolge der reduzierten Viskosität bei 328 K. Allerdings reagiert die Probe während der Präparation zu einem erheblichen Umsatzgrad (siehe Abschnitt 5.1.1), so dass der Anfang der chemischen Reaktion messtechnisch nicht erfasst werden kann. Inwiefern das Abschrecken auf Raumtemperatur eine lokale Entmischung bewirkt, ist unklar.

Zur Probenbezeichnung der reinen Epoxide wird jeweils das Masseverhältnis von DGEBA zu DETA angegeben. So entspricht beispielsweise ein Epoxid (100/14) einem Masseverhältnis von 100 Gramm DGEBA zu 14 Gramm DETA. Die Probenbezeichnung der Nanokomposite findet nach derselben Systematik statt. Hierbei wird das gefüllte Harz und der gefüllte Härter als RN (Resin, Nanopartikel) respektive HN (Hardener, Nanopartikel) bezeichnet. So charakterisiert RN/H (100/7/14) ein Nanokomposit das aus dem Nanoteilchen gefüllten Harz des Masseverhältnisses RN (100/7) besteht, zu dem 14 Massenanteile DETA hinzugefügt wurden.

Als Nullpunkt der Zeitachse des Reaktionsverlaufes wurde jeweils der Beginn des Mischens gewählt. Alle Polymerisationen fanden isotherm bei Raumtemperatur statt, aus messtechnischen Gründen entweder bei 295 oder 298 K.

## ***4.3 Reaktionsmechanismen des Epoxides***

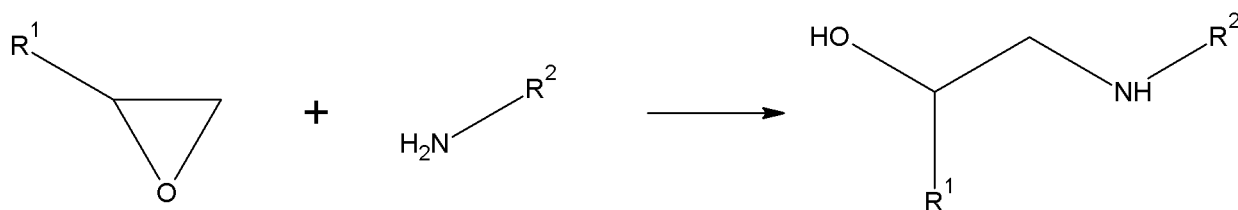
### **4.3.1 Bekannte Reaktionsmechanismen**

Seit 1946 sind Epoxide kommerziell als Klebstoffe erhältlich und haben seitdem breite Anwendungsgebiete als Klebstoffe, Beschichtungen und Lacke vor allem in der Automobil-, Luft- und Raumfahrtindustrie erobert [20]. Spätestens seit den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts sind viele Reaktionsmechanismen der Epoxide bekannt [17-20]. Welche jedoch unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen, wie der Zusammensetzung des Klebstoffes, der Vernetzungstemperatur, der Natur der Grenzflächen bevorzugt ablaufen ist bis heute weitgehend ungeklärt. Die Vorhersage der endgültigen Epoxidstruktur wird für diese technisch so wichtige Substanzgruppe dadurch erschwert, dass die Vernetzung mit DETA ein komplexes Zusammenspiel mehrerer chemischer Reaktionen ist, die sich gegenseitig beeinflussen [17-20,

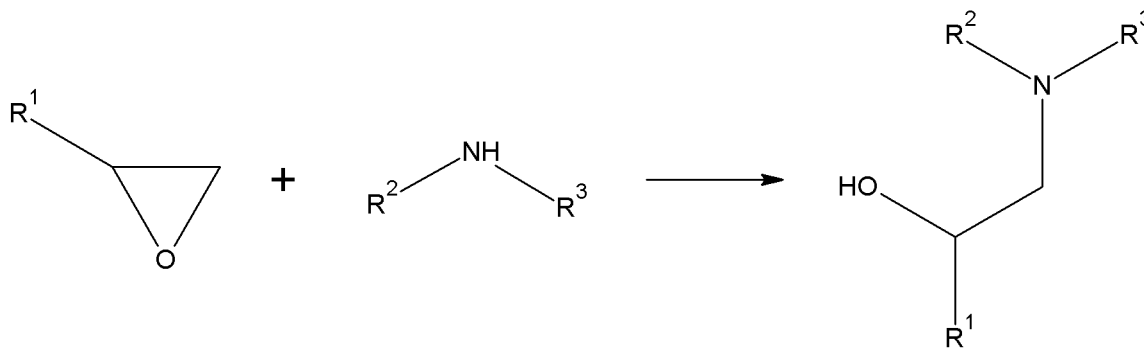


37, 38]. Im Folgenden wird die aktuelle Kenntnis der Reaktionsmechanismen im Epoxidbulk bei Raumtemperaturvernetzung vorgestellt. Die eigenen Untersuchungen zu Transportprozessen und Entmischungstendenzen während der Reaktion werden hauptsächlich in den Abschnitten 4.6, 5.1 und 6 dargelegt.

Die zur Vernetzung beitragenden Reaktionen im Epoxidbulk laufen als Polyaddition ab; es werden also keine niedermolekularen Produkte abgespalten. Bei den beiden dominierenden Reaktionsmechanismen reagiert entweder eine primäre oder eine sekundäre Amingruppe des DETAs mit einer Oxirangruppe des DGEBA-Harzes. Hierbei entstehen eine Hydroxylgruppe (OH-Gruppe) und eine sekundäre beziehungsweise tertiäre Amingruppe (siehe Abbildungen 4.3 und 4.4).



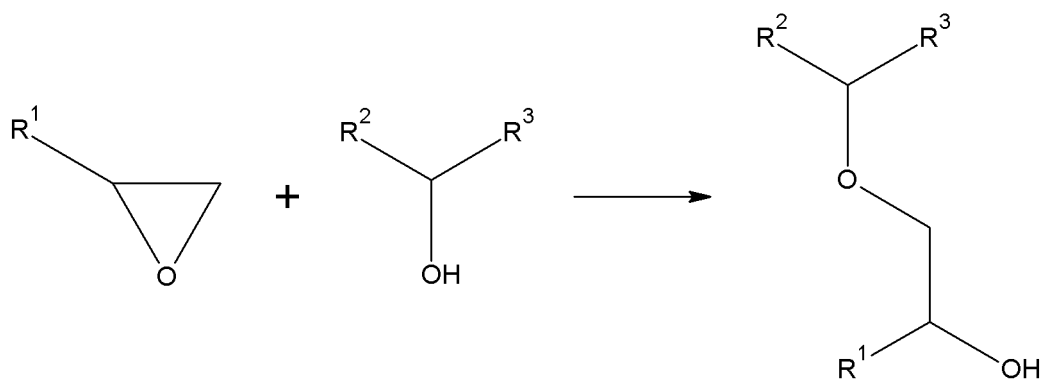
**Abb. 4.3.** Erster Mechanismus: Reaktion eines Oxiranringes mit einer primären Amingruppe unter Bildung einer Hydroxyl- und einer sekundären Amingruppe.



**Abb. 4.4.** Zweiter Mechanismus: Reaktion eines Oxiranringes mit einer sekundären Amingruppe unter Bildung einer Hydroxyl- und einer tertiären Amingruppe.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären Amingruppen mit Oxiranringen soll in etwa die Hälfte derjenigen der primären Amingruppen betragen [112]. Infolge dieser beiden Reaktionen können DETA Moleküle Netzwirknoten mit maximal fünf Ästen und DGEBA Moleküle (sowohl DER 331 als DER 332) lineare Äste des Netzwerkes verursachen. Beide Reaktionstypen können durch Gegenwart eines Protonenspenders, beispielsweise Wasser oder Hydroxylgruppen katalysiert werden [18, 20, 38]. Da bei beiden Reaktionstypen für jeden

Reaktionsschritt eine zusätzliche, katalytisch wirkende Hydroxylgruppe entsteht, wird die Reaktion als autokatalytisch bezeichnet [37, 38]. Es gilt als gesichert, dass bei ungefähr stöchiometrischem Eduktverhältnis oder bei Härterüberschuss im Falle einer Raumtemperaturvernetzung nur diese beiden Reaktionstypen relevant sind. Das stöchiometrische Verhältnis der reaktiven Gruppen liegt, durch das Masseverhältnis von DGEBA zu DETA ausgedrückt für DER 331 ungefähr bei (100/11) und für DER 332 ungefähr bei (100/12).



**Abb. 4.5.** Dritter Mechanismus: Reaktion eines Oxiranringes mit einer Hydroxylgruppe unter Bildung einer Ethergruppe und einer neuen Hydroxylgruppe.

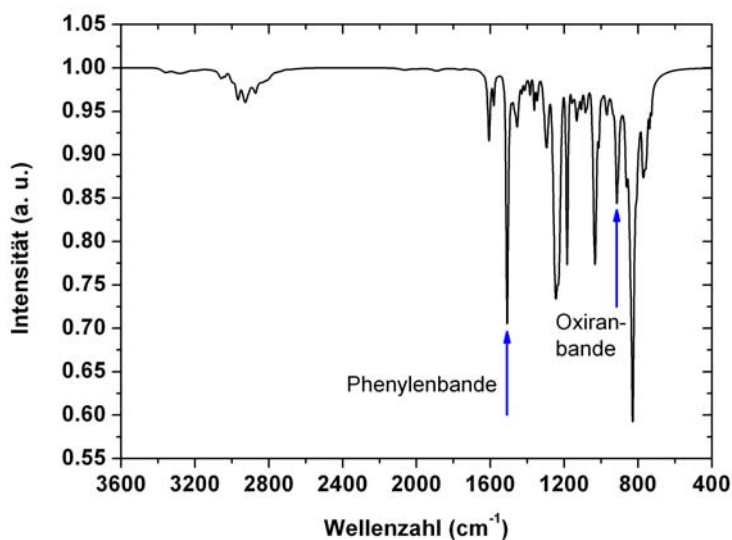
Bei Raumtemperatur gilt der gesamte Verbrauch der relativ schnell reagierenden primären und sekundären Amingruppen als Voraussetzung für einen nennenswerten Beitrag eines dritten Reaktionsprozesses [37, 38]: wie aus Abbildung 4.5 ersichtlich, reagiert hierbei ein Oxiranring mit einer Hydroxylgruppe, wobei eine Ether- und eine neue Hydroxylgruppe entstehen. Demgemäß bleibt bei diesem Mechanismus die Anzahl an Hydroxylgruppen erhalten. Dieser Mechanismus kommt bestenfalls in Epoxiden mit hohem DGEBA Überschuss zur Wirkung [37, 38].

### 4.3.2 Polymerisationsgrad verschiedener Zusammensetzungen der Epoxide

Zusammensetzungen technisch relevanter Epoxide befinden sich meist leicht oberhalb des stöchiometrischen Verhältnisses der Edukte [16, 20, 37, 38, 77]. Für die in der vorliegenden Dissertation studierte Epoxidklasse haben Untersuchungen der Zugscherfestigkeit bei Bruchversuchen eine Präferenz für die Komposition DGEBA DER 332/DETA (100/14) ergeben [104, 105]. Etwas willkürlich wird in der vorliegenden Dissertation auch diese Zusammensetzung als Referenzkomposition gewählt. Dieses Material wird schon bei Raumtemperaturvernetzung glasig

und erreicht aus diesem Grunde nicht mehr den vollen Umsatz [105]. Bei Epoxidzusammensetzungen mit hohem Überschuss eines Eduktes findet erwartungsgemäß kein Glasübergang statt [105]. In dieser Dissertation wird eine breite Palette an Zusammensetzungen systematisch analysiert, was sich wesentlich aus dem Interesse an den chemisch induzierten Sol/Gel und Glasübergängen ableitet. Dieser Fragenkomplex wird im Folgenden ausführlich behandelt.

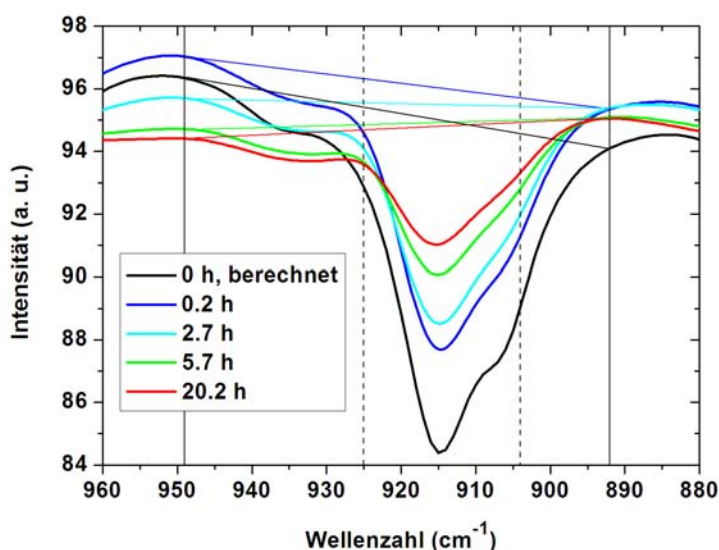
Mittels Infrarot Spektroskopie wird der während der isothermen Reaktion bei  $(295 \pm 0.5)$  K erreichte Polymerisationsgrad studiert (siehe Abschnitt 3.2). Da die Zusammensetzung der betrachteten Epoxide zwischen einem hohen DETA und einem hohen DGEBA Überschuss variiert, muss grundsätzlich zwischen Amin- und Oxiransatz unterschieden werden. Die quantitative Bestimmung des Polymerisationsgrades ist im benutzten mittleren Infrarotbereich nur anhand der Oxirangruppe möglich. Folglich wird im Folgenden ausschließlich der Oxiransatz betrachtet.



**Abb. 4.6.** Berechnetes Spektrum im mittleren Infrarot für die unreaktierte Eduktmischung (100/14). Die blauen Pfeile kennzeichnen die ausgewerteten Banden. Siehe [38] für weitere Informationen zum Spektrum.

Abbildung 4.6 zeigt das berechnete Infrarotspektrum des Referenzepoxids (100/14) im unreaktierten, gut gemischten Zustand. Dieses Spektrum wurde von Dr. C. Wehlack (Universität des Saarlandes) mittels einer linearen Mischungsregel auf Basis der Spektren von DGEBA Monomeren und DETA Molekülen interpoliert [37, 38]. Die blauen Pfeile in Abbildung 4.6

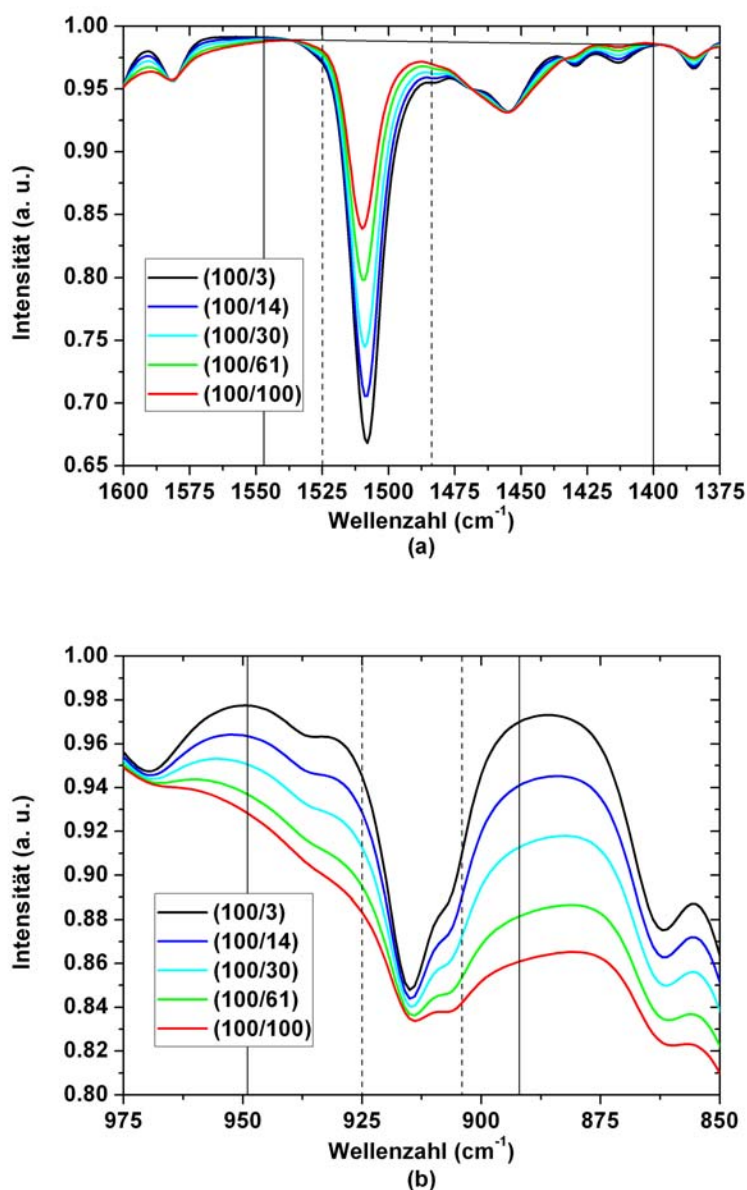
bezeichnen die beiden ausgewerteten Banden, wobei der Oxiransatz im Wesentlichen durch die Höhe der Oxiranbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  beschrieben wird. Für jedes Spektrum wird die Höhe dieser Oxiranbande durch die von der Netzwurkbildung nicht betroffenen Höhe der Referenzbande des Phenylrings bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  geteilt. Durch diese Manipulation werden einerseits die atmosphärischen Einflüsse, wie zum Beispiel Temperaturschwankungen in der Messkammer auf die Messergebnisse verringert, andererseits wird die zunehmende Eindringtiefe des infraroten Lichtes in die Probe aufgrund deren Brechungsindexerhöhung während der Polymerisation berücksichtigt (siehe Gleichung (3.3)).



**Abb. 4.7.** Zeitliche Abnahme der Oxiranbande (gestrichelte vertikale Linien) während der Polymerisation. Die Wellenzahlen der Basislinien (Geraden) sind durch die durchgezogenen vertikalen Linien gekennzeichnet.

Die berechnete Oxiranbande der unreaktierten Mischung und die experimentell bestimmte zeitliche Entwicklung der Oxiranbande während der Polymerisation des Epoxides (100/14) auf DER 332-Basis sind in Abbildung 4.7 festgehalten. Offensichtlich trifft die Berechnung zumindest qualitativ den tatsächlichen Verlauf der Oxiranbande. Die aus zwei Peaks bestehende Feinstruktur dieser Bande ergibt sich aus mehreren Schwingungen der Oxirangruppen, deren Wellenzahlen dicht beieinander liegen. Wie in der Literatur üblich, wird zur Auswertung des Polymerisationsgrades die zeitliche Entwicklung der Höhe des größten Peaks benutzt [37, 38]. Die Bestimmung der Basislinie wird dadurch erschwert, dass in demselben Wellenzahlbereich Banden vorliegen, die den Amingruppen des DETAs zugeordnet sind. Die Wellenzahlen, die die

Basislinie der Oxiranbande festlegen, wurden von C. Wehlack für das Referenzmaterial (100/14) gewählt. Wie in Abbildung 4.7 ersichtlich, verändert sich die Basislinie im Laufe der Reaktion systematisch. Erwartungsgemäß nimmt die Höhe der Bande mit der Zeit aufgrund des Verbrauches von Oxirangruppen ab.



**Abb. 4.8.** Berechnete Spektren von unreaktierten Eduktmischungen verschiedener Zusammensetzung im Bereich (a) der Phenylenbande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  und (b) der Oxiranbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  (gestrichelte Linien). Die Wellenzahlen der Basislinien sind durch die durchgezogenen Linien gekennzeichnet.

In Abbildung 4.8 sind die für die Auswertung des Polymerisationsgrades wichtigen berechneten Infrarotspektren für mehrere, unreaktierte Epoxidkompositionen im Bereich der Phenylenreferenzbande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$  und der Oxiranbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Wie vermutet verhält sich die Phenylenbande in Abhängigkeit der Zusammensetzung: für den höchsten DGEBA Überschuss, das heißt für die Zusammensetzung (100/3), wird die intensivste Phenylenbande berechnet. Der erstaunlich erscheinende Habitus der Spektren im Bereich der Oxiranbande beruht auf dem, mit der DETA-Konzentration zunehmenden Untergrund der unter der eigentlichen Oxiranbande liegt. Im Wellenzahlbereich der Abbildung 4.8(b) befinden sich in der Tat Deformationsschwingungen der Amine, die die Auswertung der Oxiranbande insbesondere für die Epoxide mit hohem DETA Überschuss (100/80) und (100/100) erschweren [37, 38]. Wie wir feststellen werden, passen die für das Epoxid (100/14) definierten Wellenzahlen zur Bestimmung der Basislinien allerdings erstaunlich gut für alle betrachteten Zusammensetzungen.

Zur Berechnung des Umsatzes  $u_a(t)$  wird die zeitliche Entwicklung der Oxiranbandenhöhe  $h_{\text{Oxiran}}(t)$  und der Phenylenbandenhöhe  $h_{\text{Phenyl}}(t)$  benötigt:

$$u_a(t) = \left[ 1 - \frac{h_{\text{Oxiran}}(t)/h_{\text{Phenyl}}(t)}{h_{\text{Oxiran}}(t=0\text{ h})/h_{\text{Phenyl}}(t=0\text{ h})} \right] \cdot 100. \quad (4.1)$$

Der Habitus der Oxiranbande kann für die unreaktierten Mischungen nicht experimentell bestimmt werden, da die Reaktion der Edukte schon während des Mischens stattfindet. Für die Nanopoxkomposite, die bei Raumtemperatur gemischt und gemessen wurden, kann der für die erste Infrarotmessung vorliegende Umsatz aufgrund von  $u_a(t=0\text{ h})=0\%$  abgeschätzt werden. Für die DER 332-basierten Epoxide ist die Polymerisation nach der Präparation bei 328 K deutlich fortgeschritten. Anhand der berechneten Spektren der unreaktierten Eduktmischungen aus Abbildung 4.8 wird die Oxiran- und Phenylenbandenhöhe des unreaktierten Ansatzes  $h_{\text{Oxiran}}(t=0\text{ h})$  und  $h_{\text{Phenyl}}(t=0\text{ h})$  abgeschätzt.

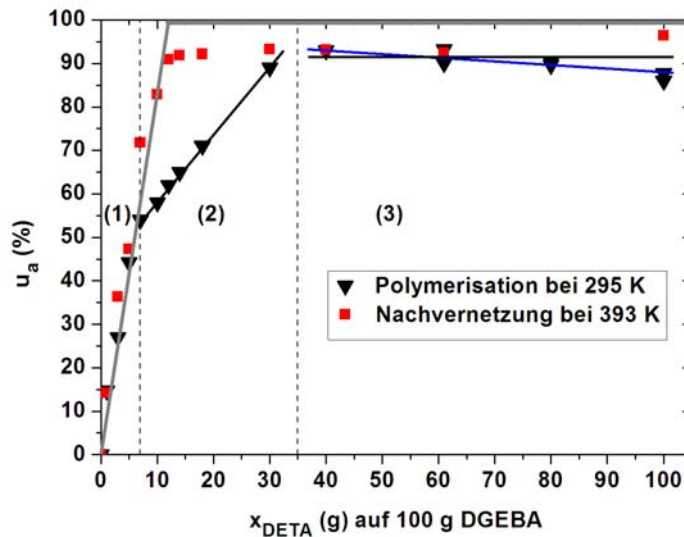
Nach der Polymerisation bei Raumtemperatur konnten durch eine einstündige Nachvernetzung bei 393 K praktisch alle „möglichen“ Oxirangruppen verbraucht werden. Folglich liefern die entsprechenden Oxiranbandenhöhen den maximal erzielbaren Oxiranumsatz. Bei Betrachtung der Stöchiometrie und der relevanten chemischen Reaktionsmechanismen können bei DETA Überschuss alle Oxirangruppen verbraucht werden, bei DGEBA Überschuss hingegen nicht (siehe unten). In diesem Abschnitt wird der so genannte „absolute Oxiranumsatz“

$u_a$ , der den Verbrauch an Oxirangruppen hinsichtlich der Gesamtzahl an vorliegenden Oxirangruppen angibt zur Illustration der Daten benutzt.

Es sei daran erinnert, dass für die DGEBA DER 332 basierten Epoxide das stöchiometrische Massenverhältnis von DGEBA zu DETA bei (100/12) liegt. Bei Außerachtlassung physikalischer Phänomene, also bei rein stöchiometrischer Betrachtung, wird für alle Zusammensetzungen mit DETA Überschuss, (100/12) bis (100/100), ein vollständiger Verbrauch an Oxirangruppen erwartet (siehe horizontale graue Linie in Abbildung 4.9). Bei DGEBA Überschuss, das heißt für die Zusammensetzungen (100/1) bis (100/12), gibt die graue Gerade den berechneten absoluten Oxiranumsatz  $u_a$  bei vollständigem Verbrauch aller primären und sekundären Amingruppen und bei Verbrauch des entsprechenden Anteiles an Oxirangruppen an. Die nach der Polymerisation bei Raumtemperatur gemessenen absoluten Oxiranumsätze sind für vierzehn Epoxidzusammensetzungen als schwarze Dreiecke in Abbildung 4.9 veranschaulicht. Weiterhin sind die Polymerisationsgrade der nachvernetzten Proben als rote Quadrate dargestellt. Da die gemessenen absoluten Oxiranumsätze nicht vom optischen Aufbau entfaltet wurden [38] (siehe Abschnitt 3.2), kann die Übereinstimmung zwischen den berechneten Umsätzen (graue Linie) und jenen der nachvernetzten Proben laut C. Wehlack als gut bewertet werden. Für Proben mit DETA Überschuss werden dementsprechend die Werte zwischen 92 und 96 % Oxiranumsatz dem vollständigen Verbrauch an Oxirangruppen zugeordnet. Wegen der Variation der Zusammensetzung dieser Proben mit hohem DETA Überschuss muss von unterschiedlichen molekularen Netzwerkstrukturen ausgegangen werden. Rein rechnerisch ergibt sich für das Epoxid (100/100), dass in jedem Fall DETA Monomere übrig bleiben, sogar wenn jedes DETA Molekül maximal mit einer Oxirangruppe reagiert.

Für Proben mit DGEBA Überschuss konnte sogar nach mehrstündiger Nachvernetzung bei 393 K keine außerhalb des Fehlerbereichs messbare Veränderung des Infrarotspektrums beobachtet werden. Insofern sind in diesem Falle die Reaktionsmechanismen über die Amingruppen für alle Zusammensetzungen spätestens nach der einstündigen Nachvernetzung abgelaufen. Zusätzlich ist der Reaktionsprozess über die Hydroxylgruppe für die Polymerisation bei 393 K und damit erst recht bei Raumtemperatur vernachlässigbar. Infolgedessen sind nur die beiden aminischen Reaktionsmechanismen für die Polymerisation bei Raumtemperatur für alle untersuchten Zusammensetzungen relevant.





**Abb. 4.9** Absoluter Oxiransatz  $u_a$  nach Polymerisation bei 295 K (schwarze Dreiecke), beziehungsweise nach der Nachvernetzung (rote Quadrate) für verschiedene Epoxidzusammensetzungen. Graue Geraden: Erwartungshorizont des absoluten Oxiransatzes bei Berücksichtigung der Reaktionsmechanismen zwischen primären/sekundären Aminen und Oxiranringen. Schwarze und blaue Geraden: siehe Text.

Es sei schon an dieser Stelle erwähnt, dass im Unterkapitel 5.1.1 eine für die Beschreibung einer Polymerisation sinnvollere Darstellung der Oxiransätze gewählt wird: die vollständigen „relativen Oxiransätze“  $u$  entsprechen jeweils dem maximal erreichbaren Polymerisationsgrad (der sich in Abbildung 4.9 in der grauen Linie widerspiegelt).

Für die bei Raumtemperatur polymerisierten Proben gestaltet sich der  $u_a(x_{\text{DETA}})$ -Kursenverlauf komplexer und kann, wie in Abbildung 4.9 ersichtlich in drei Bereiche aufgeteilt werden. Im Bereich (1) wird ein linearer Anstieg des absoluten Oxiransatzes mit dem DETA-Anteil der Probe  $x_{\text{DETA}}$  beobachtet. Bei Berücksichtigung der erschwerten Umsatzbestimmung für hohen DGEBA-Überschuss aufgrund der insgesamt geringen polymerisationsbedingten Abnahme der Oxiranbande stimmen die Datenpunkte der raumtemperatur- und nachvernetzten Proben gut überein. Für das Epoxid (100/7) wurde die Abwesenheit von primären und sekundären Amingruppen nach Polymerisation bei Raumtemperatur von A. Meiser (Universität des Saarlandes) durch Infrarot Spektroskopie im nahen Infrarot bestätigt [113].



Im Bereich (2) weicht die  $u_a(x_{\text{DETA}})$ -Kurve deutlich von der des nachvernetzten Materials ab und zwar zu geringeren Oxiransumsätzen  $u_a$ . Dies bedeutet, dass die chemische Reaktion während der Polymerisation bei 295 K in diesem Konzentrationsbereich gehindert ist. Ein Hinweis darauf, welcher Prozess für dieses Verhalten verantwortlich ist, findet sich erstmals in [105]: die statischen Glasübergangstemperaturen  $T_{\text{g stat}}$  aller unreaktierten Eduktmischungen liegen unterhalb von 240 K (siehe Tabelle 4.1). Bekanntermaßen wird die Glasübergangstemperatur der Epoxide während der Polymerisation durch die Entstehung kovalenter Bindungen erhöht. Für die Epoxide der Bereiche (1) und (3) liegt die statische Glasübergangstemperatur nach Polymerisation bei 295 K unterhalb von Raumtemperatur. Die Viskosität dieser ausreagierten Proben steigt von dünnflüssig bis hochviskos an, je dichter sie am Bereich (2) liegen. Gerade für alle Proben des Bereiches (2) wurde mittels temperaturmodulierter Kalorimetrie ein chemisch induzierter Glasübergang während der Polymerisation beobachtet. Wie in Kapitel 2 begründet, wird die Diffusion von niedermolekularen Bestandteilen innerhalb der Netzwerkstruktur durch Einsetzen des statischen Glasüberganges deutlich erschwert, so dass der Transport der verbleibenden Reaktionspartner zueinander deutlich erschwert, aber nicht gänzlich verhindert wird (siehe Abschnitt 5.1.1). Dementsprechend wirkt sich der chemisch hervorgerufene Glasübergang hemmend auf die Polymerisation aus.

Im Bereich (3), mit hohem DETA Überschuss, wird die Vorhersage eines vollständigen Oxiransatzes erwartungsgemäß für die Proben (100/40) bis (100/80) im Rahmen des Fehlers erfüllt. Die Endumsätze von ungefähr 87 % der beiden unabhängig hergestellten Proben der Zusammensetzung (100/100) sind schwieriger einzuordnen. Unter der Annahme eines methodischen Fehlers der mit der DETA-Konzentration steigt, könnte die schwarze, horizontale Gerade den Sachverhalt richtig beschreiben. Ein möglicher, derartiger Fehler könnte aus der erschwerten Umsatzbestimmung bei fast vollständigem Verbrauch an Oxirangruppen resultieren. Im Rahmen dieser Interpretation würde der komplette Oxiransatz für die betrachteten Zusammensetzungen erzielt werden. Unter der Hypothese, dass bloß statistische Fehler vorliegen, beschreibt die blaue Regressionsgerade den Verlauf des Oxiransatzes in Abhängigkeit des DETA-Anteiles allerdings besser. Trotz günstiger Stöchiometrie und honigartiger Viskosität des Epoxides würde der vollständige Verbrauch an Oxirangruppen bei isothermer Polymerisation bei 295 K nicht erreicht werden. Die auf der derzeitigen Datenbasis wahrscheinlichste Interpretation beruht auf

der bekannten Entmischungstendenz von DGEBA und DETA [17]. Es bestehen zudem Zweifel, ob für jede Zusammensetzung eine molekular disperse Mischung durch das benutzte mechanische Mischverfahren überhaupt hergestellt werden kann. Insbesondere für die Komposition (100/100) könnte sich die geringe Mischbarkeit auf den Umsatz auswirken.

Ein wesentliches Ergebnis dieses Abschnittes bezieht sich auf die Wirkung des chemisch induzierten, isostrukturellen Glasübergangs auf den erreichten Polymerisationsgrad und damit auf die molekulare Strukturbildung im Bereich bestimmter Mischungsverhältnisse. Die obigen Resultate bestätigen die Aussagen in der Literatur, dass alleine der Glasübergang und nicht der Sol/Gel Übergang für den in manchen Epoxiden reduzierten Umsatz verantwortlich ist: nach Nachvernetzung wird für jede Komposition der volle Umsatz erreicht, obwohl zumindest fast alle Epoxidzusammensetzungen des Bereiches (2) eine perkolierte Netzwerkstruktur bilden (siehe Abschnitt 5.1.1). Insofern scheint bei Raumtemperaturvernetzung alleine die eingeschränkte molekulare Dynamik aufgrund des Glasübergangs die Netzbildung zu inhibieren. Im Abschnitt 5.1.1 wird diese Problematik aufgegriffen werden.

## ***4.4 Einfluss des Wassers***

Seit Beginn der Untersuchungen der Arbeitsgruppe zur Polymerisation von Epoxiden stand offen, inwiefern Wasser in einer unkontrollierten Weise deren Struktur- und damit Eigenschaftsverlauf beeinflusst [105]. Diese Fragestellung führte auf Umwegen zur Problematik der komplexen Transport- und Strukturbildungsmechanismen in DETA/Wasser Mischungen [44]. An dieser Stelle wird auf die Darstellung dieser hochinteressanten Ergebnisse verzichtet, da sie die Hauptargumentationslinie der Dissertation brechen würde. Eine kurze Darstellung dieser Problematik findet sich im Anhang, im übrigen wird auf die Veröffentlichung [44] verwiesen.

Die bekannten Einflüsse des Wassers auf die Polymerisation von Epoxiden und ihre Relevanz für diese Dissertation werden im Folgenden kurz aufgelistet. In der Literatur werden mehrere Arten von teilweise entgegen gesetzten Wirkungen des Wassers auf reagierende Epoxide geschildert [38]. Wie in Abschnitt 4.3 erwähnt wurde, gilt Wasser wegen seiner Hydroxylgruppen als Katalysator der Reaktion zwischen primären oder sekundären Amin- und Oxirangruppen. Ein gegenteiliger Einfluss des Wassers ergibt sich aus der Hygroskopie des DETAs. Von Epoxidfilmen ist bekannt, dass die schlechte Mischbarkeit von DGEBA und DETA durch eine Wasseranreicherung des DETAs verstärkt wird [38]. Auf dem Gebiet der

Beschichtungstechnik wurde dies offenkundig, da unter feuchten Witterungsbedingungen aufgetragene Epoxidbeschichtungen häufig langsamer oder sogar unvollständig reagieren, was zu optischen und mechanischen Heterogenitäten führt [114, 115]. Ein weiterer physiko-chemischer Einfluss des Wassers resultiert aus der Reaktion zwischen DETA des flüssigen Epoxidansatzes mit Wasser und Kohlendioxid aus der Luft, die je nach Konzentrationsverhältnissen zu einem Ammoniumcarbonat- oder Ammoniumhydrogencarbonatsalz führt [38, 105]. Je nach Bedingungen bleibt das entstandene Salz im Klebstoff gelöst oder kristallisiert an dessen Oberfläche.

Für die Studien dieser Dissertation wurden während der Probenpräparation und der Messungen Verunreinigungen des Epoxidansatzes durch Wasser weitgehend ausgeschlossen. In diesem Sinne wurde stets auf Molekularsieb gelagertes DETA benutzt und eine möglichst wasserarme Präparation, jedoch ohne Handschuhkasten durchgeführt.

Von der eigenen Arbeitsgruppe wurde in anfangs gut gemischten Bulkepoxyden (100/14) eine mit dem bloßen Auge sichtbare Segregation von DETA-Blasen beobachtet [75], wobei während der Polymerisation optisch sichtbare Blasen bestehen blieben. Mittels brillouin- und ramanspektroskopischer Untersuchungen konnten diese „Blasen“ zu Beginn der Vernetzung als DETA und später als Epoxid identifiziert werden [75, 105]. Die auch nach Polymerisation dieser Blasen verbleibenden optisch sichtbaren Ränder wurden auf kleine Brechungsindexänderungen gegenüber dem Bulk zurückgeführt. Die Fragestellung, inwiefern die Polymerisation in unkontaminierten Epoxidansätzen inhomogen abläuft und inwiefern verschiedene Transportprozesse zur Entstehung von Inhomogenitäten beitragen, wird in den Abschnitten 4.6 und 6 aufgegriffen. In diesem Zusammenhang wird in Kapitel 6 diskutiert, inwieweit eine leichte Wasserkontamination den Entmischungsvorgang fördert.

## ***4.5 Dimensionsbeschränkung und Transportprozesse in Epoxid/Aluminiumoxid Systemen***

Es wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, dass das Einbringen von Nanoteilchen in Epoxide deren phänomenologische Eigenschaften positiv beeinflussen können. Diese Eigenschaftsverbesserungen werden vornehmlich auf grenzflächeninduzierte Strukturänderungen im Polymer zurückgeführt, die aktuell als „nanoskopische Interphasen“ bezeichnet werden. In der vorliegenden Dissertation wird der Klarheit wegen zwischen nanoskopischen Interphasen, die durch Störungen mit Dimensionen im Nanometerbereich, im speziellen Nanoteilchen hervorgerufen werden und makroskopischen Interphasen, welche an der Grenzschicht zwischen den in Abschnitt 4.6 und Kapitel 6 behandelten, geschichteten Edukten entstehen, unterschieden. Wie schon in Kapitel 2 diskutiert, ist der Phasenbegriff im Zusammenhang mit Interphasen sicherlich irreführend, weil die betroffenen Grenzschichten Gradienteneigenschaften haben, deren thermodynamische Stabilität Fragen aufwirft. Bei der Ausbildung nanoskopischer Interphasen muss von konkurrierenden und eventuell frustrierten Wechselwirkungen zwischen Epoxidnetzwerksegmenten in der Nähe zu den Nanoteilchengrenzflächen ausgegangen werden. Unter anderem deuten Ergebnisse der eigenen Arbeitsgruppe auf eine aktive physiko-chemische Rolle der benutzten Aluminiumoxid Nanopartikel auf den Verlauf der Polymerisation und den Glasübergang der Epoxidmatrix hin [47].

Einige der hier angesprochenen Wechselwirkungen physiko-chemischer Natur sollen am Beispiel der Interaktionen von Aluminiumoxid Nanoteilchen mit den Epoxidgedukten und Reaktionsprodukten expliziert werden. Einerseits ist allgemein anerkannt, dass Amine auf Aluminiumoxid bedeutend stärker adsorbieren als DGEBA [81, 104]. Diese begünstigte Adsorption von Aminen an Aluminiumoxidgrenzflächen kann entweder zu einer erhöhten Netzwerkichte aufgrund des Überschusses von Aminreaktionspartnern oder zu einer niedrigeren Netzwerkichte in der nanoskopischen Interphase führen, weil die Amingruppen den Oxirangruppen des DGEBA nicht zur Verfügung stehen [81]. Hydroxydgruppen der Metalloberfläche oder darauf adsorbierte Wassermoleküle können katalytisch auf die Reaktionen der grenzflächennahen Oxiran- und Amingruppen wirken [81]. Schließlich können je nach Randbedingungen die Hydroxyd- und Oxydschichten durch DETA angegriffen werden, wodurch organo-metallische Komplexe zwischen DETA Molekülen und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen entstehen, die in niederviskoses Epoxid diffundieren können [81, 104]. Im Falle der benutzten Aeroxide Alu C

Aluminiumoxid Nanoteilchen erweitert deren Polymorphismus die Komplexität der chemischen Reaktion [107, 111], was das Verständnis der Grenzschichtwechselwirkungen zusätzlich erschwert. Neben den chemisch bedingten Interaktionen muss der modifizierte, oder behinderte Transport von Edukten im Grenzschichtbereich für die Entwicklung von nanoskopischen Interphasen in Betracht gezogen werden.

Die obigen Darlegungen suggerieren, dass die Existenz von nanoskopischen Interphasen zwischen Nanopartikeln und Epoxidbulk durch strukturaufklärende Methoden zweifelsfrei nachgewiesen sind. In Wirklichkeit ist der Nachweis in den meisten Fällen indirekt [45-47,49-53]. Die Existenz der nanoskopischen Interphasen ergibt sich meist aus dem Versagen von einfachen Mischungsregeln. Bei Klebungen von Metalloxiden, wie Aluminium- oder Kupferoxid durch Epoxide wurde von der eigenen Arbeitsgruppe die Existenz mechanischer makroskopischer Interphasen, inklusive ihrer Gradienteneigenschaften mit Hilfe der Brillouin Mikroskopie gemessen [37, 68, 69]. Letztere Ergebnisse legen eine zumindest qualitative Übertragbarkeit auf Nanokomposite nahe.

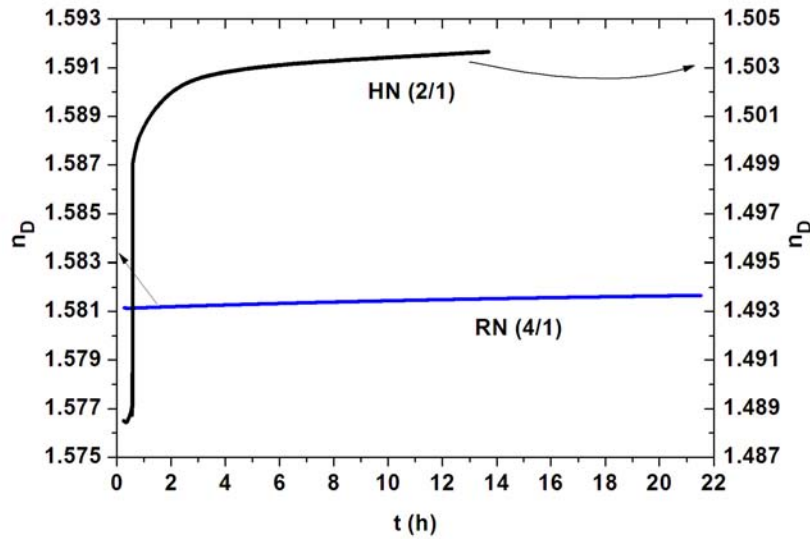
Die folgenden Ergebnisse erhärten nicht nur die Vermutung, sondern beweisen, dass außerdem die Ausgangskonzentration der Edukte in Grenzflächennähe eine zentrale Rolle für die physiko-chemischen Eigenschaften der gebildeten nanoskopischen Interphase spielt. In der Tat ist nicht einzusehen, dass wenn spezifische Wechselwirkungen zwischen den Edukten und den Nanoteilchen bestehen, sich diese nicht zumindest auf den frühen Verlauf der Polymerisation und möglicherweise auf die Ausbildung von nanoskopischen Interphasen und damit auf das integrale Phasenübergangsverhalten auswirken. Diesem Aspekt wird in der Literatur praktisch nicht Rechnung getragen. Es scheint allgemein davon ausgegangen zu werden, dass die Eigenschaften der reagierten Nanokomposite nicht von der Mischsequenz, das heißt von der unterschiedlichen Reihenfolge des Zusammenbringens der drei Komponenten abhängen.

Um einen Eindruck der spezifischen Wechselwirkungen zwischen DGEBA und Aluminiumoxid Nanoteilchen, beziehungsweise DETA und Aluminiumoxid Nanoteilchen zu erhalten, wurden hochempfindliche zeitabhängige Brechungsindexmessungen an beiden Probenarten durchgeführt. Es sei darauf hingewiesen, dass diese experimentelle Methode keinesfalls direkte Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkungen zulässt, sondern phänomenologische Informationen liefert. Das partikelgefüllte DGEBA wird als „RN“ Probentyp bezeichnet, das partikelgefüllte DETA als „HN“. Die maximale Masse an Aluminiumoxid Nanopartikel, die per

Hand ins DGEBA DER 331, beziehungsweise ins DETA gerührt werden kann, beträgt als Masseverhältnis ausgedrückt RN (4/1) und HN (2/1).

Für das partikelgefüllte DETA wird im Rührversuch als Funktion der Zeit interessanterweise ein erheblicher Viskositätsanstieg beobachtet. Die in diesem Experiment beobachtete Thixotropie [116] des gelierten Materials gilt als Nachweis von reversiblen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und DETA. Ein thixotropes Verhalten wurde auch für die im Anhang kommentierten DETA/Wasser Mischungen beobachtet, wozu in beiden Fällen wahrscheinlich Wasserstoffbrücken- oder Komplexbindungen beitragen [61, 62]. Im Gegensatz zum gefüllten DETA werden fürs gefüllte DGEBA weder ein überproportionaler Viskositätsanstieg, noch Thixotropie bemerkt.

Diese Ergebnisse spiegeln sich in den zeitlichen Entwicklungen der Brechungsindizes beider Probentypen wider, die in Abbildung 4.10 dargestellt sind. Das frisch präparierte Aluminiumoxid gefüllte DGEBA RN zeigt über 20 Stunden keine wesentliche Änderung des Brechungsindex, währenddessen jener des frisch präparierten gefüllten DETAs HN während über 14 Stunden signifikant ansteigt (Größenordnung:  $\Delta n_D \approx 10^{-2}$ ). Im Sinne der Ausführungen in Abschnitt 3.3.1 ist diese Brechungsindexänderung beträchtlich. Da bei konstanten äußeren thermodynamischen Variablen sich der Brechungsindex von DETA zeitlich nicht ändert, wird der  $n_D(t)$ -Anstieg des gefüllten DETAs auf Wechselwirkungen zwischen DETA und Aluminiumoxid zurückgeführt. Diese Wechselwirkungen könnten auf Wasserstoffbrücken- und/oder Komplexbindungen zwischen den Amingruppen des DETAs und  $Al^{3+}$ -Ionen beruhen. Wie in Abschnitt 3.3.1 anhand der DETA/Wasser Mischungen erläutert, beruht dieser Brechungsindexanstieg vermutlich nicht alleine auf einem Dichteanstieg. In Analogie zur Strukturbildung in DETA/Wasser Lösungen wird ein weiterer optischer Beitrag der Wechselwirkungen, wahrscheinlich jener der elektronischen Bindungspolarisierbarkeiten nicht korrekt in der Lorentz-Lorenz Beziehung berücksichtigt [32, 86-88]. Wendet man hilfsweise die Lorentz-Lorenz Gleichung an, ergibt sich der erhebliche Dichtezuwachs von ungefähr einem Prozent in dem gefüllten DETA HN (2/1). Eine experimentelle Überprüfung der tatsächlichen Dichteänderung konnte aus technischen Gründen mit dem Dichtemessgerät der Arbeitsgruppe nicht durchgeführt werden.



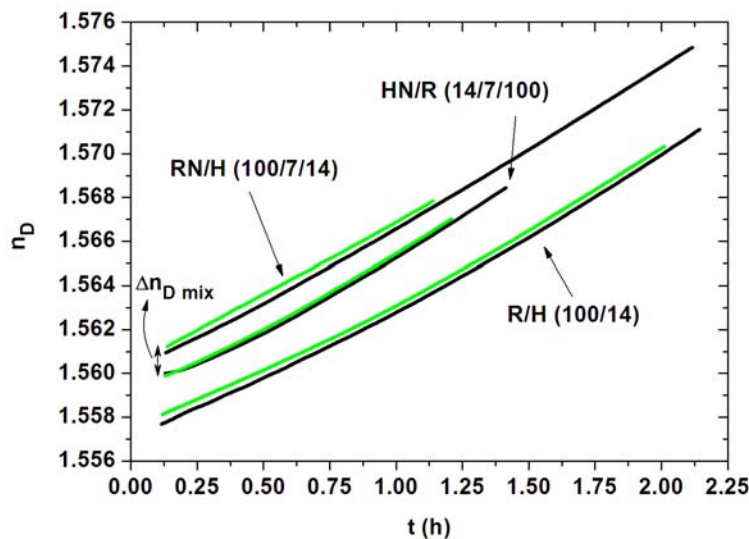
**Abb. 4.10.** Zeitliche Brechungsindexentwicklung  $n_D(t)$  des Aluminiumoxid gefüllten DETAs HN und des Aluminiumoxid gefüllten DGEBA RN bei  $(298 \pm 0.1) \text{ K}$ .

Da im partikelgefüllten DGEBA und im partikelgefüllten DETA unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dem Edukt und den Aluminiumoxid Nanoteilchen stattfinden, stellt sich die Frage, inwiefern diese auch nach Hinzufügen des dritten Partners bestehen bleiben. Die unterschiedliche Reihenfolge des Zusammenbringens und Mischens der drei Komponenten wird im Folgenden als Mischsequenz bezeichnet [45]. Untersucht wird also, wie empfindlich sich anfangs bestehende räumliche Konzentrationsvariationen der Edukte, insbesondere in der Nähe der Partikeloberflächen auf die Strukturbildung auswirken.

Löst man sich für den Moment von den obigen Überlegungen, so sind drei Szenarien für das zeitliche Strukturbildungsverhalten möglich: 1) schon zu Beginn der Messung, ungefähr drei Minuten nach dem Mischen der drei Komponenten, besteht überhaupt kein Einfluss der Mischsequenz auf den Brechungsindex und damit auf die Entwicklung der Netzwerkstruktur mehr, 2) der anfangs bestehende Einfluss der Mischsequenz auf den Brechungsindex verschwindet im Laufe der Polymerisation, oder 3) anfangs bestehende Unterschiede der Brechungsindizes bleiben bis zum Erliegen der Reaktion erhalten und existieren somit auch in den polymerisierten Nanokompositen.



Zur Überprüfung der drei Hypothesen wurden neun verschiedene Zusammensetzungen der Nanokomposite (bei Vernachlässigung der Mischabfolge) hergestellt. Zur Verdeutlichung der erwarteten Messeffekte wurde stets eine maximale Partikelkonzentration im DETA mit einem DETA/Nanoteilchen Masseverhältnis von HN (2/1) gewählt. DGEBA wurde entweder zum frisch präparierten gefüllten DETA hinzugefügt und fünf Minuten per Hand gemischt; dieser Probentyp wird im Folgenden als HN/R Nanokomposit bezeichnet. In Analogie erhält der Probentyp, bei dem DETA zum frisch präparierten gefüllten DGEBA addiert wird die Bezeichnung RN/H.



**Abb. 4.11.** Zeitliche Brechungsindexentwicklung des reinen Epoxides R/H (100/14), und der beiden Aluminiumoxid gefüllten Epoxide HN/R (14/7/100) und RN/H (100/7/14) bei  $(298 \pm 0.1)$  K. Die grüne Linie gibt jeweils eine Wiederholungsmessung an.

Abbildung 4.11 zeigt den zeitlichen Verlauf des Brechungsindex des Referenzepoxides (100/14) und der darauf basierenden Nanokomposite RN/H (100/7/14) und HN/R (14/7/100). Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde durch mindestens drei unabhängige Probenpräparationen und Messungen pro Probentyp überprüft. Der Übersichtlichkeit wegen ist jeweils nur eine repräsentative Wiederholungsmessung (in grün) gezeigt. Alle Messungen wurden vor dem Festkleben der Probe am Prisma abgebrochen, da zum Zeitpunkt dieser Experimente der Arbeitsgruppe das Wissen fehlte wie glasartige Epoxide vom Messprisma wieder abgelöst werden können (siehe auch Abschnitt 3.3).

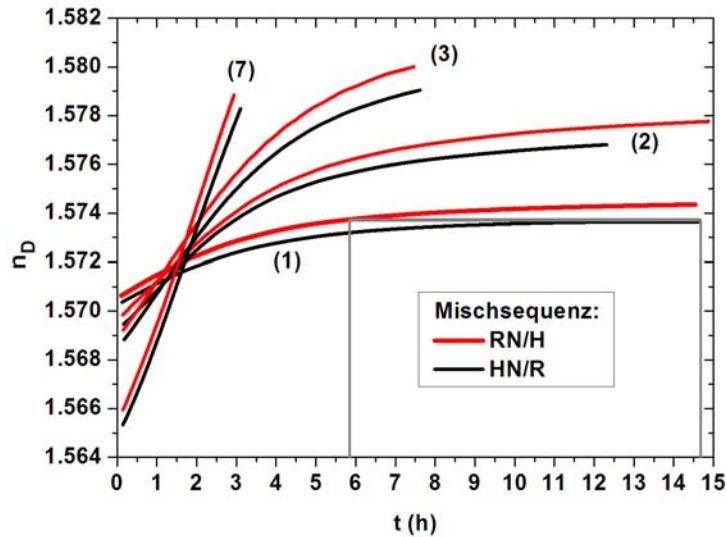


Für den HN/R Probentyp stellte sich grundsätzlich die Frage, ob er überhaupt in den Glaszustand übergehen würde, da wegen der oben zitierten Affinität der Amine zum Aluminiumoxid ein erheblicher Anteil des DETAs auf den Partikeln adsorbieren könnte und somit für die Polymerisation nicht mehr zur Verfügung stehen würde. Im Gegensatz zu dieser Hypothese zeigen die Experimente, dass auch dieser Probentyp in den chemisch induzierten Glaszustand übergeht und die Netzbildung also nur unwesentlich behindert wird. Die größeren Brechungsindexwerte der Nanokomposite im Vergleich zum reinen Epoxid aus Abbildung 4.11 beruhen auf dem recht hohen Brechungsindex der Partikel von ungefähr 1.76. Schon zu Beginn der Messung besteht ein signifikanter Einfluss der Mischsequenz auf den Brechungsindex von  $\Delta n_{D_{\text{mix}}} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ . Während der betrachteten anderthalb Stunden bleibt  $\Delta n_{D_{\text{mix}}}$  in etwa konstant. Die für die drei Probentypen ähnlich verlaufenden  $n_D(t)$ -Steigungen lassen vermuten, dass der Brechungsindexanstieg jeweils maßgeblich aus der Epoxidvernetzung stammt. Unterschiedliche Größenverteilungen der Aluminiumoxidcluster wirken sich nicht auf den Brechungsindex aus [45].  $\Delta n_{D_{\text{mix}}}$  wird dementsprechend nicht auf mögliche mischsequenzabhängige Größenverteilungen der Cluster, sondern auf morphologische Unterschiede in der Epoxidmatrix zurückgeführt.

Das in Abbildung 4.11 erfasste Zeitintervall vor der Adhäsion der Proben am Prisma ist zu kurz um auf den Mischsequenzeinfluss für ausreagierte Nanokomposite extrapolieren zu können. Wie in Abschnitt 4.3 erläutert wurde, wird bei hohem Überschuss eines Eduktes kein glasiger Zustand bei Raumtemperaturvernetzung erreicht, so dass diese Epoxidzusammensetzungen ideal für das Erforschen der Mischreihenfolge im ausreagierten Zustand sind.

Laut Abbildung 4.12 macht sich die Mischsequenz optisch systematisch für alle Zusammensetzungen mit hohem DGEBA Überschuss bemerkbar. Anhand der Nanokomposite auf Basis der Epoxide (100/1) und (100/2) wird deutlich, dass die optischen Eigenschaften während der Polymerisation zunehmend stärker, bis zum Verbrauch der primären und sekundären Amingruppen durch die Mischreihenfolge beeinflusst werden. Infolgedessen bleibt der Einfluss der Mischsequenz auch für die ausreagierten Nanokomposite bestehen! Dieses Ergebnis steht im klaren Widerspruch zu den oben formulierten Erwartungen, die von einem abnehmenden oder zumindest einem konstanten Brechungsindexversatz  $\Delta n_{D_{\text{mix}}}$  bis zum Ende der Polymerisation ausgehen. Aufgrund der oben nachgewiesenen, im Vergleich zu DGEBA erheblich stärkeren

Wechselwirkungen von DETA mit Aluminiumoxid liegt es nahe anzunehmen, dass sich die Mischsequenz stärker auf Proben mit hohem HN-Anteil auswirkt. Die Ergebnisse in Abbildung 4.12 deuten auch in diese Richtung.



**Abb. 4.12.** Einfluss der Mischsequenz bei  $(298 \pm 0.1)$  K (jeweils schwarze und rote Kurve) auf die zeitliche Entwicklung des Brechungsindex von Nanokompositen der globalen Zusammensetzung: (1) R/N/H (100/0.5/1), (2) R/N/H (100/1/2), (3) R/N/H (100/1.5/3), (7) R/N/H (100/3.5/7).

Für die Nanokomposite derselben globalen Zusammensetzung ist der Brechungsindex der RN/H-Probe während des gesamten Messintervalls größer als jener der HN/R-Probe. Infolge einer von der Mischsequenz abhängigen Katalyse [81] der beiden aminischen Epoxid-Reaktionsmechanismen durch die Nanopartikel könnte zu jedem Zeitpunkt der Vernetzung der Oxiransatz der RN/H-Proben größer sein als jener der HN/R-Proben. Dieses Argument erscheint unplausibel, da für die beiden Nanokomposittypen auf Basis des Epoxides (100/1) bei gleichem Brechungsindex, unter Annahme eines identischen Umsatzes eine zeitliche Verschiebung von sieben Stunden beobachtet wird (siehe hellgraue Gerade in Abbildung 4.12). Es wäre hilfreich gewesen den Polymerisationsgrad während der Vernetzung der Nanokomposite mittels Infrarot Spektroskopie zu ermitteln. Die Wellenzahlen mancher Schwingungszustände der Aluminiumoxidpartikel liegen jedoch dicht an jenen der auszuwertenden Banden des DGEBA. Der hohe zeitliche Aufwand, der zur Entfaltung der Banden des Aluminiumoxids von jenen des DGEBA erforderlich ist, wurde für diese Dissertation unterlassen.

Aus Sicht der in Abschnitt 3.3.1 eingeführten Lorentz-Lorenz Gleichung besteht die Frage, inwiefern die aus der Mischsequenz resultierenden Brechungsindexunterschiede mit der Dichteentwicklung und einem vernachlässigten optischen Beitrag der Strukturbildung verknüpft sind. Mehrere Beiträge zur elektronischen Bindungspolarisierbarkeit könnten nicht berücksichtigt worden sein: einerseits physiko-chemische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und dem reagierenden Epoxid und andererseits unterschiedliche Strukturen oder Konformationen der Polymerstränge, die durch eine Dimensionsbeschränkung des Epoxidnetzwerkes durch die Partikelcluster provoziert werden. Diese Aspekte werden in Abschnitt 5.1 aufgegriffen werden.

Ohne die Frage bezüglich der Relation zwischen Brechungsindex und Dichte endgültig lösen zu können, kann man folgern, dass die oben geschilderten Ergebnisse auf strukturelle Unterschiede hinsichtlich der Mischabfolge hinweisen. Dass diese strukturellen Unterschiede in Zusammenhang mit spezifischen nanoskopischen Interphasen in der Epoxidmatrix zu bringen sind, ist nahe liegend. Insoweit diese Interphasen metastabil sind, bleibt unklar, inwiefern selbst die erreichten Endzustände der Zusammensetzungen R/N/H (100/0.5/1) und (100/1/2) thermodynamisch stabilen Zuständen entsprechen. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass in jenen Systemen, in denen es zu isostrukturellen Phasenübergängen kommt die Phasenumwandlung und zugehörige Struktur von der gewählten Mischabfolge abhängt.

## ***4.6 Transportprozesse und Strukturbildung am Beispiel eines geschichteten Nanokomposits***

Die vorangegangenen Abschnitte haben deutlich gezeigt, dass die Polymerisation und die damit einhergehende Strukturbildung in Epoxiden und Epoxid-basierten Nanokompositen nicht nur durch chemische Wechselwirkungen, sondern auch durch spezifische Transport- und Grenzflächenprozesse beeinflusst werden. In diesem Zusammenhang wurde auf die wichtige Rolle von Entmischung, der begleitenden inhomogenen Strukturbildung im Epoxid und die nanoskopische Interphasenbildung zwischen Epoxidedukten und Nanoteilchen hingewiesen. Die genannten Phänomene können nicht unabhängig von den mitverantwortlichen Transportprozessen betrachtet werden. Um diesen Fragenkomplex systematischer zu untersuchen, wurden zwei Probentypen hergestellt: DETA wurde im Falle des R/H Probentyps vorsichtig auf DGEBA DER 331 geschichtet und für den RN/H Probentyp vorsichtig auf Aluminiumoxid gefülltes

DGEBA DER 331. Ein derartiger Probenaufbau kann nur aufgrund der schlechten Mischbarkeit von DETA und DGEBA [17] und der geringeren Dichte des DETAs im Vergleich zu jener des DGEBA generiert werden (siehe Tabelle 4.1).

Idee dieses Probenaufbaus ist die Herstellung planarer makroskopischer R/H- und RN/H-Interphasen mit Modellcharakter, um für eine Reihe der zahllosen offenen Fragen im Kontext der molekularen Netzwerk- und Strukturbildung in Epoxiden und Epoxid-basierten Nanokompositen Antworten zu finden. Zu diesen offenen Fragen zählen:

- 1) wie polymerisiert ein System an der planaren makroskopischen Grenzfläche zwischen den getrennten Edukten, das heißt, wenn die präferentielle Entmischung und ein „maximales“ Nichtgleichgewicht bezüglich der Konzentrationsverteilung vorgegeben wird?
- 2) Wie entwickeln sich zeitlich und räumlich die an der makroskopischen Grenzfläche entstehende Interphase? Kann man aus dieser Interphasenbildung Rückschlüsse auf die lokalen, durch Entmischung und an Nanoteilchen entstandenen Interphasen ziehen? Wie unterscheiden sich diese nanoskopischen Interphasen im DGEBA- und DETA-reichen Bereich bei An- und Abwesenheit von Nanopartikel?
- 3) Welche Transportprozesse treten während der Polymerisation und der sie begleitenden Strukturbildung in Epoxiden und Epoxid-basierten Nanokompositen auf? Führen sie zur Ausbildung von strukturellen Inhomogenitäten/Heterogenitäten und können Aussagen über die Natur und Lebensdauer der Inhomogenitäten/Heterogenitäten getroffen werden? Gibt es zusätzliche Hinweise auf selektive Wechselwirkungen der Edukte mit den Aluminiumoxid Nanopartikel (siehe Abschnitt 4.5)?

Die Hoffnung ist, dass die Beantwortung zumindest eines Teils dieser Fragen beim Verständnis von Polymerisation, Strukturbildung und Ausbildung von isostrukturellen Phasenübergängen von Epoxiden und darauf basierenden Nanokompositen hilfreich ist.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der experimentelle Aufbau der DGEBA/DETA-Schichtung und die Fragestellungen 1) bis 3) im Kapitel 6 einen weiteren Schwerpunkt bilden. Das Kapitel 6 bezieht sich auf reine Epoxide und stellt allgemeine Fragestellungen zur inhomogenen Strukturbildung und zu isostrukturellen Phasenübergängen im Nichtgleichgewicht während der Netzbildung in den Vordergrund [42, 43].

Im Folgenden wird die in Abschnitt 3.4.3 beschriebene Raster Brillouin Mikroskopie als alternativer experimenteller Zugang zur inhomogenen/heterogenen Strukturbildung während der Polymerisation des RN/H- und R/H-Probentyps gewählt. Im vorliegenden Unterkapitel wird

vorrangig die Wirkung der Aluminiumoxid Nanopartikel auf den Polymerisationsvorgang und die begleitende Strukturbildung untersucht. Eine nahe liegende Frage lautet, ob der Mischprozess durch die räumliche Präsenz der für das DGEBA und DETA undurchdringlichen Nanopartikel eher behindert wird, oder im Gegenteil der Mischprozess wegen der chemischen Affinität zwischen den Aluminiumoxid Nanopartikeln und DETA beschleunigt wird.

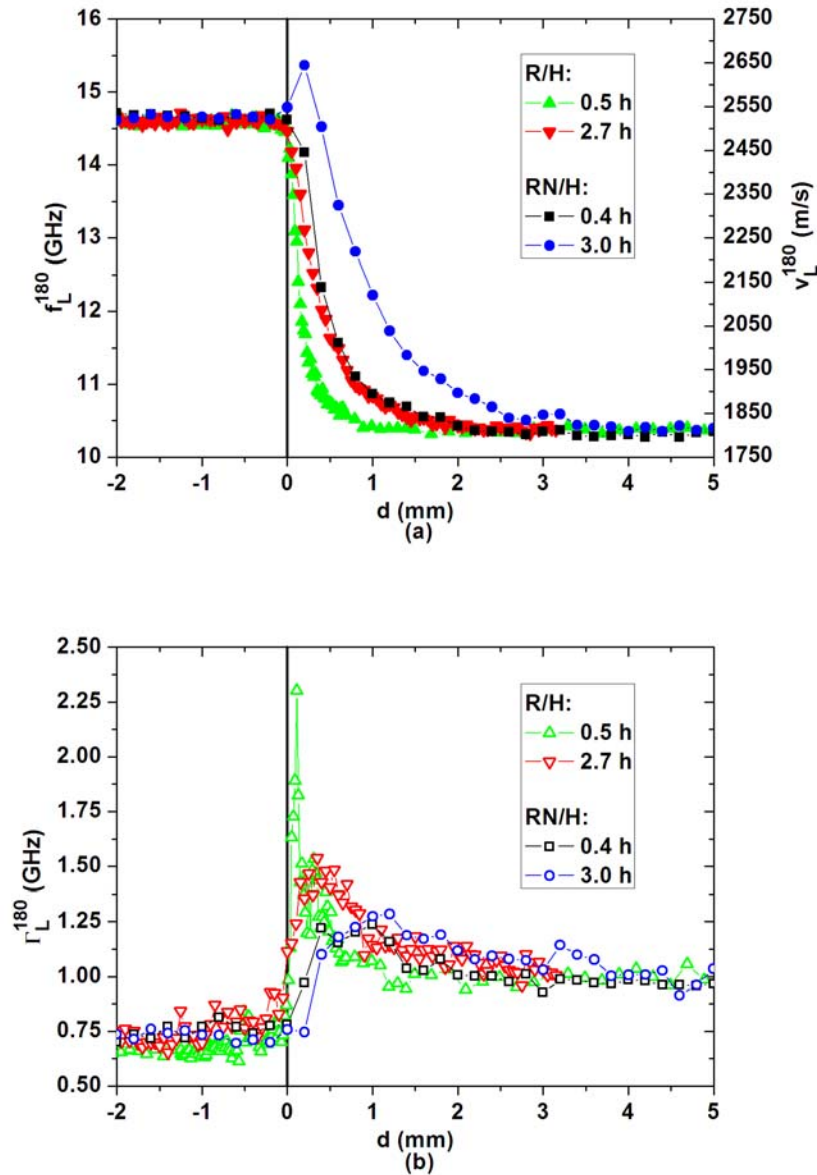
Das gefüllte DGEBA DER 331 RN wurde von Dr. B. Wetzel im Institut für Verbundwerkstoffe in Kaiserslautern dispergiert [39, 46]. Die bei der Dispergation eingesetzten Scherkräfte können nur die Van der Waals gebundenen Agglomerate aber keine über Sinterhalse verbundenen Aggregate zerstören. Nach diesem Verfahren liegt laut Transmissionselektronenmikroskopie eine mittlere Clustergröße unterhalb von 100 nm vor [39, 46, 47]. Trotz der relativ kleinen Clustergrößen findet in diesem Aluminiumoxid gefüllten DGEBA eine erhebliche elastische Lichtstreuung statt. Als Kompromiss zwischen optischer Opazität und hohem Füllgrad wurde für die Raster Brillouin Mikroskopie der geringe Partikelfüllgrad von RN (100/4.8) gewählt.

Für diese brillouinmikroskopischen Untersuchungen wurden der in den Abbildungen 3.3 und 3.4 dargestellte Probenaufbau (Dimensionen der Glasküvette:  $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$ ) und die Rückwärtsstreugeometrie benutzt. Das Niveau des reinen/gefüllten DGEBA in der Küvette betrug jeweils 2 cm, die des darauf geschichteten, weniger dichten DETAs 1.5 cm. Die Küvetten wurden nach dem Einfüllen sofort gasdicht verschlossen und per Raster Brillouin Mikroskopie untersucht. An der R/H Vergleichsprobe wurden insgesamt 24 Schalleigenschaftsprofile innerhalb von 43 h aufgenommen, an der RN/H Probe hingegen 42 Profile im Laufe von 95 h. Von beiden Proben typen wird in diesem Abschnitt und in Kapitel 6 eine repräsentative Datenauswahl vorgestellt. Der Nullpunkt der vertikalen Positionsachse wird stets an der ursprünglichen Grenzfläche zwischen dem reinen/gefüllten DGEBA und DETA bei  $d = 0 \text{ mm}$  gewählt (siehe Abbildung 4.13). Der Augenblick des Einfüllens von DETA in die Küvette gilt als Nullpunkt der Zeitachse. Die Aufnahmezeit eines Profils dauert mindestens eine Viertelstunde, jedem Brillouinprofil wird der Klarheit wegen eine Zeit zugeordnet. Diese charakteristische Zeit entspricht jeweils dem Zeitpunkt, wenn das Streuvolumen die vertikale Position  $d = 0 \text{ mm}$  durchläuft.

Die in den Abbildungen 4.13 bis 4.15 angegebenen Hyperschallfrequenzen  $f_L^{180}$  und Dämpfungen  $\Gamma_L^{180}$  entsprechen den unmittelbaren Messgrößen der Brillouin Spektroskopie. Die Schallgeschwindigkeit lässt sich aus der Schallfrequenz und dem Brechungsindex laut Gleichung (3.19) berechnen. Da die Brechungsindizes der Epoxidstrukturen in den Küvetten nicht als Funktion von Raum und Zeit bestimmt werden konnten, werden für beide Probentypen zur groben Abschätzung der Schallgeschwindigkeit der arithmetische Mittelwert der Brechungsindizes von DGEBA und DETA  $n_D = 1.525$  benutzt. Der Fehler auf den Schallgeschwindigkeiten liegt dadurch im unteren Prozentbereich. Da die Oberflächenspannung am Orte der Menisken zu ausgesprochen flachen Grenzflächen führt, sind die Spektren auch im Bereich der Grenzflächen auswertbar.

Abbildung 4.13(a) zeigt die räumlichen Schallgeschwindigkeitsverläufe der beiden Probentypen während der ersten drei Stunden. Jede der Kurven kann in drei Bereiche eingeteilt werden: den Werten des reinen/gefüllten DGEBA, des DETAs und einer akustischen makroskopischen Interphase zwischen den beiden. Es ist bemerkenswert, dass sogar nach drei Stunden keine Schallgeschwindigkeitsänderungen in der DGEBA-reichen Phase beider Proben-typen gemessen werden. Von einer schnellen Penetration des DETAs ins reine oder partikelgefüllte DGEBA kann also keine Rede sein.

Es fällt auf, dass die Schallgeschwindigkeit des gefüllten DGEBA nur ungefähr 20 m/s höher als jene des ungefüllten Materials liegt. Dies beruht auf dem geringen Partikelfüllgrad. Die gemessenen Schalldämpfungen bestätigen die unwesentlichen akustischen Unterschiede beider Harze in diesem Bereich. Da für Brillouinfrequenzen das mit dem dynamischen Glasübergang verknüpfte Hyperschalldämpfungsmaximum üblicherweise 100 K bis 150 K oberhalb der statischen Glasübergangstemperatur liegt, befinden sich beide Harze im Dämpfungsgebiet auf der Seite des slow motion regimes (siehe Tabelle 4.1 und Abschnitt 3.4.2). Bei Betrachtung der akustischen Profile bei 0.5 h ist zu beachten, dass im Gegensatz zur naiven Erwartung die Hyperschalldämpfung des DETAs deutlich höher liegt als die des DGEBA. Dies wird einer ausgeprägten Hyperschallstrukturrelaxation bei Raumtemperatur im DETA zugeordnet [16].



**Abb. 4.13.** Räumlich-zeitliche Entwicklung der akustischen makroskopischen Interphase beider geschichteter Proben bei  $(295 \pm 0.5) \text{ K}$ . (a): Schallfrequenz  $f_L^{180}$  / Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$ , (b): Schalldämpfung  $\Gamma_L^{180}$ .

Der DETA-reiche Bereich wird im betrachteten Zeitintervall für beide Probentypen stärker als der DGEBA-reiche Bereich modifiziert. Außerdem ändert sich das Schallgeschwindigkeitsprofil der RN/H Probe schneller als jenes der R/H Probe. Dieses Ergebnis ist in zweierlei Hinsicht überraschend: welche Mechanismen sorgen für die Schallgeschwindigkeitserhöhung im



DETA-reichen Gebiet, wenn scheinbar kein DGEBA-Transport in den DETA-reichen Bereich erfolgt ist? Warum ist die Schallgeschwindigkeitsänderung in der RN/H Probe stärker als jene der R/H Probe, obgleich doch die Viskosität des gefüllten DGEBA höher ist? Die erste der beiden Fragen wird dadurch beantwortet, dass nur wenige DGEBA Moleküle ausreichen um die Schallgeschwindigkeit im DETA-reichen Bereich zu erhöhen, da der Polymerisationsvorgang den longitudinalen Modul und damit die longitudinale Schallgeschwindigkeit deutlich erhöht. Bei Betrachtung der Dämpfungskurven wird außerdem nahe gelegt, dass ein Teil der Schallgeschwindigkeitserhöhung auf Hyperschalldynamik zurückzuführen ist.

Die Beantwortung der zweiten Frage ist subtiler. Seit Beginn des Experimentes ist in der RN/H Probe eine von der Grenzfläche aus nach oben propagierende weißliche Wolke sichtbar. Die Opazität dieser Wolke beruht auf optischer Mie und Rayleigh Streuung [79] an Objekten mit einem Mindestdurchmesser von mehr als 50 nm. Folglich werden Nanopartikel und Partikelcluster gegen die Schwerkraft in den oberen Teil der Küvette ins DETA transportiert! Der Transport, das heißt die Konvektion von großen Partikelclustern mit Dimensionen von ungefähr 100 nm gegen die Schwerkraft lässt sich nur durch Antriebskräfte von vermutlich chemischer Natur erklären. Welche Mengen an DGEBA von der Grenzfläche aus nach oben transportiert werden, lässt sich nur schwer sagen. Des Weiteren ist offen, in welchem Maße DETA Moleküle die DGEBA Moleküle von den Partikeloberflächen verdrängen aufgrund der beobachteten Affinität von Aminen zu Aluminiumoxid [81]. Andererseits ist der verstärkte Schallgeschwindigkeitszuwachs der RN/H Probe gegenüber der R/H Probe nur verständlich, wenn es auch zur Polymerisation, ermöglicht durch einen hinreichenden Transport von DGEBA in den DETA-reichen Bereich kommt. In der makroskopischen Interphase steigt die Schalldämpfung nur leicht über jene des DETAs hinaus. Folglich wird die Viskosität dieses Materials durch jene des DETAs dominiert, obwohl die Schallgeschwindigkeit auf eine bedeutsame Strukturbildung hindeutet. Dass nach der ersten halben Stunde die akustische makroskopische Interphase der RN/H Probe doppelt so breit ist wie jene der R/H Probe deutet entweder auf eine katalytische Wirkung der Partikel auf die Epoxidreaktion oder auf andere, durch sie ausgelöste Strukturbildungsprozesse, wie Assoziat- und Komplexbildung, usw. hin. Auffallend ist, dass für  $d < 0$  mm in der RN/H Probe keine durchs Aluminiumoxid beschleunigten Strukturbildungsprozesse stattfinden. Die in Abschnitt 4.5, im Rahmen der Mischsequenzstudien nachgewiesene Relevanz der Oberflächenbelegung der Nanopartikel [45] steht im Einklang mit dieser



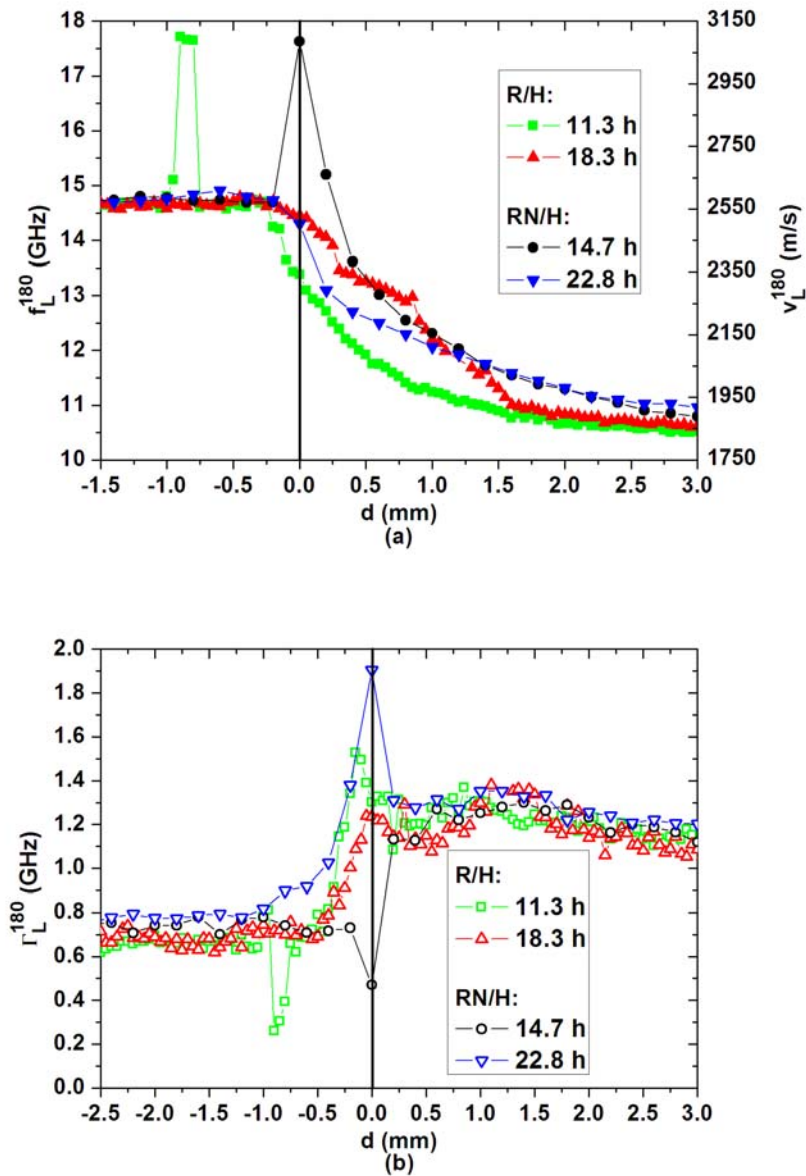
Beobachtung. Anscheinend hindern die für das DETA unpenetrierbaren Nanopartikel und die hohe Viskosität des gefüllten Harzes das Eindringen des DETAs in den DGEBA-reichen Bereich.

In Abbildung 4.14 ist die weitere Entwicklung beider Proben typen festgehalten. Bis nach 11.3 h, beziehungsweise 14.8 h verbreitern sich die makroskopischen akustischen Interphasenbereiche und befinden sich zu diesen Zeitpunkten teilweise unterhalb der ursprünglichen Phasengrenze. Dabei bleiben die Interphasen stark asymmetrisch bezüglich der anfänglichen Grenzfläche. Ein Vergleich beider Schallgeschwindigkeitsprofile ergibt, dass oberhalb der ursprünglichen Phasengrenze weiterhin eine stärker ausgeprägte Interphase für die RN/H Probe vorliegt.

Nach 11.3 h existiert für die R/H Probe weiterhin reines DGEBA unterhalb von  $-1.0\text{ mm}$ . Im Laufe einiger Stunden ist zwischen  $-1.0\text{ mm}$  und  $-0.75\text{ mm}$  eine Epoxidstruktur gewachsen, wobei die nach 11.3 h gemessene maximale Schallgeschwindigkeit von über  $3000\text{ m/s}$  laut [16, 105] auf glasiges Epoxid hindeutet. Die niedrige Dämpfung von ca.  $0.3\text{ GHz}$  unterstützt die Interpretation dieser Streuvolumina als die eines festen Zustandes. Dementsprechend gibt es in diesem Probenbereich keine nennenswerten Strukturrelaxationen mehr im GHz-Bereich. Diese Epoxidstrukturen sind jedoch nicht direkt an der ursprünglichen Grenzfläche entstanden, wie das große Angebot von DETA bei  $0\text{ mm}$  erwarten ließ! Entsprechend der Schalleigenschaftsprofile liegt sogar oberhalb von  $-0.75\text{ mm}$  reines DGEBA vor. Infolgedessen musste DETA seitlich des gescannten Bereiches zum Ort der Polymerisation über unerwartete, transiente Konvektionskanäle geflossen sein [42, 43]. In Kapitel 6 werden die Natur dieser Kanäle und die Vernachlässigbarkeit von diffusiven Transportprozessen von DETA zum DGEBA-reichen Gebiet hin tiefer erörtert.

Im Falle der RN/H Probe wächst der schon nach drei Stunden beobachtete Schallgeschwindigkeitspeak an der ursprünglichen Grenzfläche weiter bis nach 14.7 h dessen Maximalwert von über  $3000\text{ m/s}$  erreicht wird. Das Verhalten des RN/H Proben typs spielt sich also dichter am Erwartungshorizont ab als jenes des R/H Proben typs. Offenbar findet der unerwartete konvektive Transport von DETA in den DGEBA-reichen Bereich in dieser Probe kaum statt. Vermutlich beruht die Behinderung der Konvektionskanäle auf den für DGEBA und DETA undurchdringlichen Nanopartikeln und der hohen Viskosität des gefüllten DGEBA, welche beide als Konvektionsbarrieren für DETA agieren. Diese Argumentation stützt sich somit nicht

auf die chemische Natur der Aluminiumoxid Partikel, sondern auf deren Behinderung der Konvektionskanäle. Dieser Effekt wird im Folgenden als „topologischer Effekt“ bezeichnet.



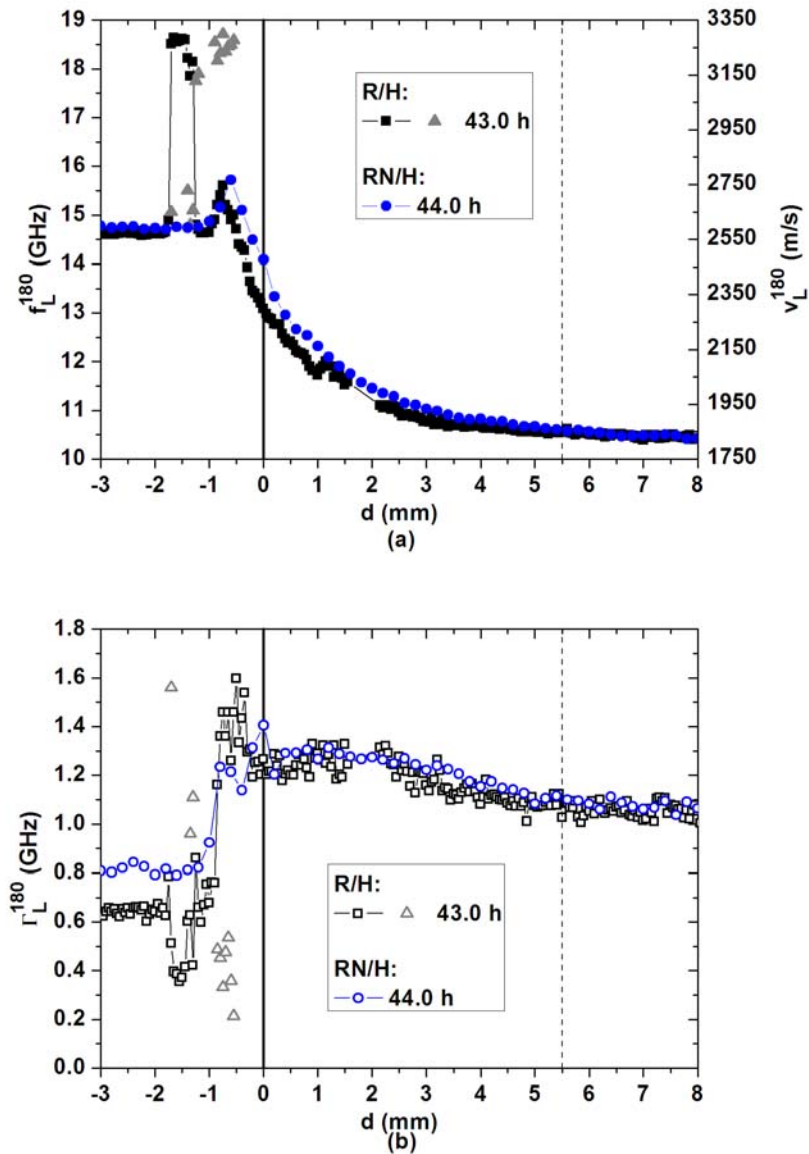
**Abb. 4.14.** Räumlich-zeitliche Entwicklung zwischen 11 h und 23 h (a) der Schallfrequenz  $f_L^{180}$  / Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$  und (b) der Schalldämpfung  $\Gamma_L^{180}$  bei  $(295 \pm 0.5)$  K. R/H-Probe: DETA geschichtet auf DGEBA, RN/H-Probe: DETA geschichtet auf dem Aluminiumoxid gefüllten DGEBA.

Aus Abbildung 4.14 ergibt sich weiter, dass die eben diskutierten Epoxidstrukturen für beide Probenarten ungefähr sieben Stunden später aus dem Streuvolumen verschwunden sind. Wie in Kapitel 6 erläutert wird, beruht dieses Verhalten einerseits auf einer Quellung und Auflösung des Epoxides durch DETA und andererseits auf dem Transport der polymerisierten Strukturen aus dem Streuvolumen heraus. Im Falle des Wegtransports der polymerisierten Strukturen bedeutet dies Konvektion von Materialclustern erheblicher Dimensionen, deutlich größer als  $50\text{ }\mu\text{m}$ .

Laut Abbildung 4.15 wird nach ungefähr 44 h in beiden Probentypen erwartungsgemäß bei weitem kein räumlich homogener Zustand erreicht. Seit den letzten vorgestellten Profilen sind innerhalb eines Tages wieder Epoxidstrukturen mit erhöhten Schallgeschwindigkeiten mit gleichzeitiger niedriger Dämpfung im harzreichen Gebiet entstanden. Für die R/H Probe werden zwischen  $-1.5\text{ mm}$  und  $-0.5\text{ mm}$  in fast jedem Streuvolumen erhöhte Schallgeschwindigkeiten im Vergleich zu jener des DGEBA gemessen. Wie in Kapitel 6 ausführlicher diskutiert wird, bedeutet die Anwesenheit von zwei Datenpunkten pro d-Wert in Abbildung 4.15, dass in demselben Streuvolumen gelierte und glasartige, inhomogene Epoxidstrukturen koexistieren [42, 43]. In der R/H-Probe sind für die Art des Transportes von DETA in den Bereich unterhalb der ursprünglichen Phasengrenze nochmals eher Konvektions- als Diffusionsprozesse verantwortlich.

Nach 44.0 h existiert in der RN/H Probe hingegen nur geliertes Epoxid und flüssiges Material, was durch einen Indenter-Test belegt wurde. Die obige Äußerung, dass DETA bei Anwesenheit der Partikel in geringerer Menge und weniger schnell in den Bereich unterhalb der ursprünglichen Phasengrenze transportiert wird, ist somit auch für diese längeren Zeiten gültig.

Oberhalb von  $d = 0\text{ mm}$  ändern sich die akustischen Profile beider Probentypen zwischen 22 h und 43 h nicht grundsätzlich, sondern verbreitern sich leicht in Richtung des oberen Küvettenbereichs hin. Die Anwesenheit der Aluminiumoxid Partikel gibt Anlass zur Ausbildung einer breiteren makroskopischen Interphase, nachgewiesen durch die leicht höhere Schallgeschwindigkeit der RN/H Probe im Vergleich zur R/H Probe. Wie schon oben erklärt, wird die damit verknüpfte akustisch relevantere Strukturbildung der RN/H Probenart auf physiko-chemische Wechselwirkungen an den Oberflächen der Aluminiumoxidpartikel zurückgeführt.



**Abb. 4.15.** Räumlich-zeitliche Entwicklung nach ungefähr 44 h (a) der Schallfrequenz  $f_L^{180}$  / Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$  und (b) der Schalldämpfung  $\Gamma_L^{180}$  bei  $(295 \pm 0.5)$  K. R/H-Probe: DETA geschichtet auf DGEBA, RN/H-Probe: DETA geschichtet auf dem Aluminiumoxid gefüllten DGEBA R/N (100/4.8). Vertikale gestrichelte Linie: obere Grenze der weißlichen Wolke des RN/H Probenotyps.

Die optisch sichtbare weißliche Wolke der RN/H Probe ist nach 44 h bis zur Position  $d = 5.5$  mm vorgedrungen, welche in Abbildung 4.15 durch die gestrichelte Gerade angedeutet wird. Die akustischen und optischen Eigenschaften oberhalb der ursprünglichen Grenzfläche

lassen also für die RN/H Probe auf ähnliche Dimensionen des optischen und akustischen Interphasenbereichs schließen. Dass die Ausdehnung von Interphasen durchaus drastisch von den phänomenologischen Eigenschaften abhängen kann, wurde kürzlich für das System DETA/Wasser nachgewiesen [44] (siehe Anhang).

Im Ergebnis haben die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen einerseits einige der Fragen in Hinblick auf Polymerisation und Strukturbildung in Epoxiden und Epoxid/Aluminiumoxid Nanokompositen beantwortet. Andererseits wurden einige physikalische Mechanismen und Prozesse als relevant erkannt, die in der Literatur bisher nicht diskutiert werden. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die Entmischungstendenz der Edukte wird in mehrfacher Hinsicht bestätigt, einerseits aufgrund der großen Zeitkonstanten bei der grenzflächenbestimmten Netzwerkbildung und andererseits durch die Existenz von DETA-Konvektionskanälen in DGEBA. Neben der Diffusion als Transportmechanismus wird eine räumlich beschränkte Konvektion von DETA ins Harz des R/H Probenotyps beobachtet. Ein Konvektionsstrom von partiell mit DGEBA belegten Aluminiumoxid Nanopartikeln findet ins DETA statt, sichtbar durch die in den DETA-Bereich aufsteigende weißliche Wolke. Die nanoskopischen Interphasen in Oberflächennähe der Aluminiumoxid Nanoteilchen sind unterschiedlich, je nachdem ob sich die Nanoteilchen im DETA- oder DGEBA-reichen Bereich befinden. Dieses Ergebnis unterstützt die Aussagen des vorigen Abschnittes 4.5. Die Aluminiumoxid Nanoteilchen erweisen sich im DGEBA-reichen Bereich des Weiteren als topologische Transportbarrieren, welche die Bildung der gel- und glasartigen Nichtgleichgewichtsphasen behindern. Das umgekehrte Verhalten wird im DETA-reichen Gebiet beobachtet. Es gibt klare Hinweise auf die Ausbildung metastabiler makroskopischer Inhomogenitäten im Verlaufe des grenzflächeninduzierten Polymerisationsprozesses. Gel- und glasartige Inhomogenitäten werden als Funktion des Ortes und der Zeit sowohl erzeugt als auch vernichtet, das heißt durch Nichtgleichgewichtsphasenübergänge induzierte Strukturen können unter bestimmten Umständen wieder „aufgelöst“ werden. Mit anderen Worten, die gebildete makroskopische Interphase ist räumlich und zeitlich instabil oder metastabil. Die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf so genannte gut gemischte Proben ist sicherlich eingeschränkt und wird in Kapitel 6 weiter erläutert.



## Kapitel 5

# Kopplung phänomenologischer Messgrößen an isostrukturelle Nichtgleichgewichtsphasenübergänge in netzwerkbildenden Systemen

Wie in Kapitel 2 ausgeführt, können Flüssigkeiten durch Variation äußerer thermodynamischer Variablen, wie Temperatur oder Druck in den Gel- oder Glaszustand überführt werden. Wie am Beispiel der Epoxide mehrfach gezeigt wurde, können derartige isostrukturelle Nichtgleichgewichtsphasenübergänge auch durch chemische Reaktionen erzeugt werden. Es ist wohl bekannt, dass Phasenübergänge sich nicht in allen Messgrößen widerspiegeln [4, 5, 7-9]. So liegt es auf der Hand, dass man beispielsweise einen magnetischen Phasenübergang nicht versucht mit elektrischem Feldverhalten zu verifizieren. Im Abschnitt 5.2 wird ausgeführt, dass die Brillouin Spektroskopie leider nicht in der Lage ist scherelastische Moduln am Gel/Sol Übergang der Kaisers Glyzeringelatine nachzuweisen.

Noch schwieriger gestaltet sich die Situation bei den hier interessierenden chemisch induzierten Sol/Gel und Glasübergängen. Die meisten Messgrößen geben über diese Phasenübergänge im zeitlichen Verlauf des Vernetzungsprozesses gar keinen Hinweis. Eine der Ausnahmen bildet die spezifische Wärmekapazität, die im Falle der Epoxide sehr wohl an den Glasübergang koppelt aber keinen Hinweis auf den Sol/Gel Übergang liefert [47, 48]. In der vorliegenden Dissertation wird gezeigt, dass die Gegenüberstellung von Brechungsindex und chemischem Umsatz eine hochempfindliche Nachweismethode für die durch die Netzbildung induzierten Sol/Gel und Glasübergänge liefert.

In Abschnitt 5.1 werden vordergründig die chemisch induzierten Übergänge einer breiten Palette von gut gemischten Epoxiden und Epoxid-basierten Nanokompositen diskutiert. Für diese Untersuchungen wurden die in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Nanopartikel aus Siliziumdioxid ausgesucht, die als chemisch inert und damit als wenig relevant für das Phasenübergangsverhalten während der Netzbildung gelten [54-59]. Die optischen Studien zur Vernetzung von Epoxiden und Epoxid/Siliziumdioxid Nanokompositen und die sie begleitenden Phasenüber-

gänge werden mit den zugehörigen Brillouinspektroskopischen Untersuchungen des elastischen Wechselwirkungspotenzials verglichen [16, 29].

Da, wie schon angemerkt, der chemisch induzierte Sol/Gel Übergang in der Regel messtechnisch nur schwer erfassbar ist, wurde in einem Zusatzprojekt Kaisers Glyzeringelatine im Bereich ihres thermisch induzierten Gel/Sol Übergangs untersucht. Die Idee hinter diesen Studien war, grundsätzlich festzustellen, wie ein bekannter und schon beschriebener Sol/Gel Übergang sich in den uns zur Verfügung stehenden Messmethoden äußert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben ihren Niederschlag in der Veröffentlichung [60] gefunden. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass die seit langem bekannten, technisch äußerst relevanten thermisch reversiblen Sol/Gel Übergängen in Gelatinen (siehe unter anderem [117-123]) vom wissenschaftlichen Standpunkt aus auch heute noch viele Fragen aufwerfen [119, 120, 124-133]. Ein Teil dieser Fragen wird in Unterkapitel 5.2 behandelt. Besonderes Interesse gilt der Rückkopplung zwischen Sol/Gel Übergang und dem interessanterweise ebenfalls auftretenden Glasübergang. Eine ähnliche Rückkopplung wird auch in reagierenden Epoxiden vermutet.

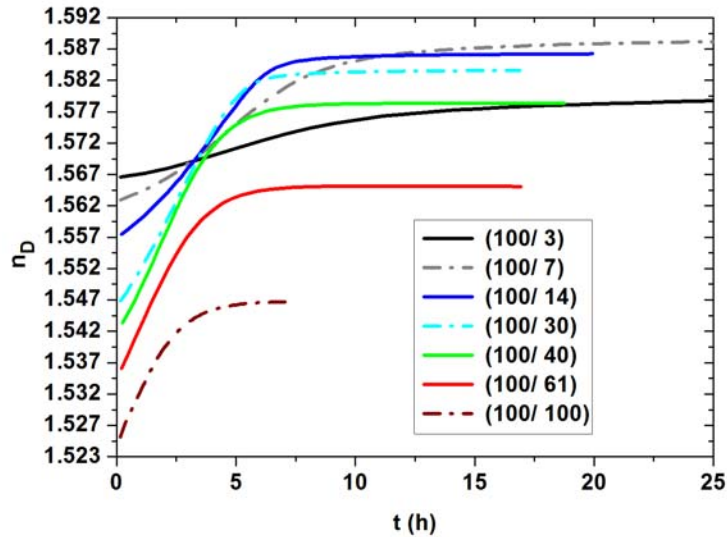
## ***5.1 Chemische Netzbildung und begleitende isostrukturelle Phasenübergänge in Epoxiden und Epoxid/Siliziumdioxid Nanokompositen***

### **5.1.1 Die Phasenübergänge aus optischer Sicht**

Zur Untersuchung der physiko-chemischen Wirkung der Zusammensetzung der Epoxide auf die Polymerisation und die begleitenden Phasenübergänge wurde eine breite Palette von gut gemischten Edukten DGEBA DER 332 und DETA zwischen (100/3) und (100/100) gewählt (siehe Abschnitt 4.3). In Abbildung 5.1 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit der zeitliche Brechungsindexverlauf von nur sieben repräsentativen Zusammensetzungen dargestellt. Alle Messungen wurden isotherm bei  $(295 \pm 0.1) \text{ K}$  durchgeführt. Die zeitliche Entwicklung des Brechungsindex zeigt für alle Proben ein in sich stimmiges Bild. Wegen des kleineren Brechungsindex von DETA im Vergleich zu DGEBA (siehe Tabelle 4.1) liegt der Absolutwert des Brechungsindex aller Eduktmischungen zu Beginn der Messung erwartungsgemäß umso niedriger, je höher der DETA Anteil der Probe ist. Die Messkurven entsprechen nicht exakt denen von raumtemperaturvernetzten Proben, weil der fünfminütige Mischungsvorgang bei der erhöhten Temperatur von 328 K durchgeführt wurde. Es stellt sich aber heraus, dass der über eine



einfache Mischungsregel berechnete Brechungsindex für die Eduktmischungen bei Raumtemperatur nicht mehr als 0.5 % von dem unter den realen Bedingungen gemessenen Wert abweicht.



**Abb. 5.1.** Zeitlicher Verlauf des Brechungsindex  $n_D(t)$  für sieben verschiedene Epoxidzusammensetzungen zwischen (100/3) und (100/100) bei 295 K.

Der zeitliche Anstieg der Brechungsindizes wird durch die chemische Reaktion bestimmt, wobei laut Abbildung 5.1 die  $n_D(t)$ -Steigung während der ersten vier Stunden systematisch mit dem DETA Anteil als Parameter zunimmt. Außerdem wird für steigenden DETA Anteil die Sättigung von  $n_D(t)$  zu einem früheren Zeitpunkt erreicht. Inwiefern dieses Verhalten mit dem chemischen Umsatz und der Reaktionsgeschwindigkeit zusammenhängt, wird im Folgenden erläutert. Wie aus Abbildung 5.1 und quantitativ genauer aus Tabelle 5.2 hervorgeht, findet der höchste Hub zwischen Start- und Endwert des Brechungsindex einer Messkurve für Zusammensetzungen um (100/30) bis (100/40) statt. Für das Epoxid (100/7) wird der höchste Absolutwert von 1.589 nach der Polymerisation bei 295 K gemessen. Offensichtliche Faktoren, die diese Tatsachen mitbestimmen sind die DETA Konzentration (Brechungsindex der Eduktmischung), die Polymerisation (steigende  $n_D(t)$ -Werte) und laut Abschnitt 4.3 die möglicherweise stattfindende chemisch hervorgerufene Glasbildung.

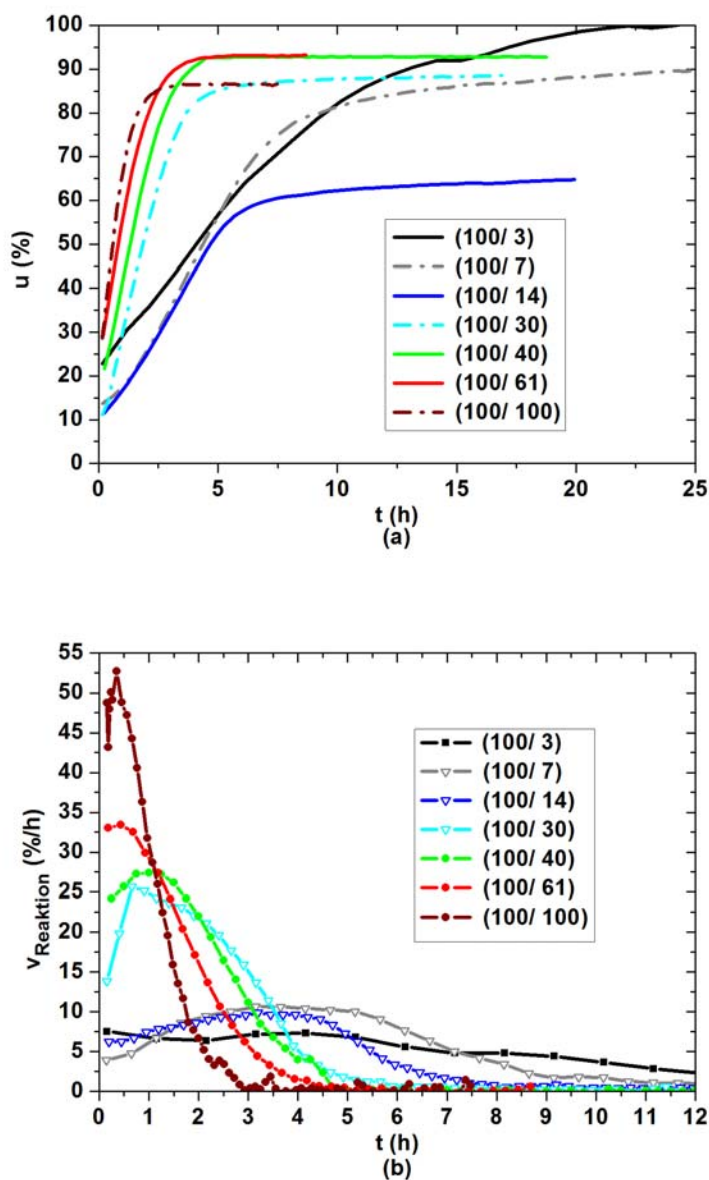
Wie oben erwähnt, wird der physikalische Informationsgehalt dieser zeitlichen Darstellung dadurch eingeschränkt, dass die tatsächlich in der Probe stattfindenden spezifischen

Prozesse, wie zum Beispiel die Phasenübergänge praktisch nicht wiedergegeben werden. Insofern sieht der Sättigungsverlauf aller Kurven qualitativ ähnlich aus, obwohl es je nach Zusammensetzung mindestens zwei unterschiedliche Ursachen für die Sättigung gibt. Bei hohem DGEBA Überschuss der Proben (100/1) bis (100/5) und bei hohem DETA Überschuss der Proben (100/40) bis (100/100) bedingt der Verbrauch aller reaktiver Gruppen des Minoritätseduktes die Sättigung. Wie in Zusammenhang mit Abbildung 4.9 diskutiert, verringert der chemisch induzierte Glasübergang die Reaktionsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen für die Kompositionen (100/7) bis (100/30) und verursacht damit eine jeweils deutlich frühere Sättigung der zugehörigen  $n_D(t)$ -Kurven. Hingegen wirkt sich der Sol/Gel Übergang vermutlich nicht in der Darstellung 4.9 aus.

Die Ermittlung der Reaktionskinetik der Epoxide anhand der zeitlichen Abnahme der Infrarotbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  wurde in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. In Abbildung 5.2(a) sind für sieben ausgewählte Zusammensetzungen die so berechneten zeitlichen Entwicklungen der Oxiransätze dargestellt. Wegen der in Abschnitt 4.3.2 angesprochenen Auswerteproblemen der zugehörigen Spektren besitzt die Umsatzkurve des Epoxides (100/3) eine größere Datenstreuung. Es sei daran erinnert, dass sich in diesem Abschnitt der vollständige Oxiranumsatz  $u = 100\%$  jeweils auf die maximale Anzahl an verbrauchbaren Oxirangruppen (mittels der beiden aminischen Reaktionsmechanismen) und nicht, wie in Abschnitt 4.3.2 auf die Gesamtzahl an vorhandenen Oxirangruppen bezieht. Nur für die Epoxide mit DGEBA Überschuss weichen beide Umsätze voneinander ab. Die Darstellung mit der maximalen Anzahl an verbrauchbaren Oxirangruppen ist zur Charakterisierung der Polymerisation sinnvoller, weil diese Darstellung dem physiko-chemischen Ablauf besser angepasst ist. Allerdings sind in dieser Beschreibung die Fehlerbalken auf den Umsätzen für die Epoxide mit DGEBA Überschuss größer, weil durch die Renormierung des maximalen Umsatzes der statistische Fehler des Umsatzes überbewertet wird.

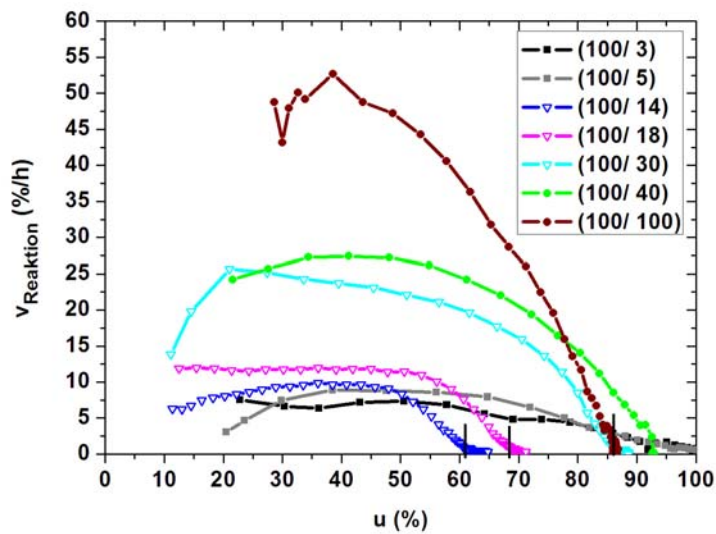
Der erste Messpunkt, der für alle Proben ungefähr elf Minuten nach Einspritzen des DETAs aufgenommen wurde, liegt wegen der Probenpräparation bei der erhöhten Temperatur von  $328\text{ K}$  keinesfalls in der Nähe von  $u = 0\%$ , sondern nimmt tendenziell mit steigendem DETA Gehalt auf  $10\%$  bis  $30\%$  zu. Der Verlauf des Anstieges der Umsatzkurven wird anhand der in Abbildung 5.2(b) dargestellten Reaktionsgeschwindigkeiten  $v_{\text{Reaktion}}(t) = \frac{du_a(t)}{dt}$  verdeutlicht. Die leichte Unregelmäßigkeit mancher  $v_{\text{Reaktion}}(t)$ -Kurven resultiert daraus, dass die

gemessenen Umsatzkurven bloß abgeleitet wurden ohne geglättet zu werden. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender DETA Konzentration zu. Die niedrige Viskosität der DETA-reichen Eduktmischungen ist sicherlich ein Faktor der hierzu beiträgt, da die molekulare Diffusionsgeschwindigkeit in diesen Proben höher ist.



**Abb. 5.2.** Zeitlicher Verlauf (a) des Oxiransatzes  $u(t)$  und (b) der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\text{Reaktion}}(t)$  für verschiedene Epoxidzusammensetzungen zwischen (100/1) und (100/100). Symbole: Messpunkte des Oxiransatzes.

Für eine gegebene Epoxidzusammensetzung erhöht sich die Viskosität mit dem Polymerisationsgrad, so dass von diesem Standpunkt aus eine verringerte Reaktionsgeschwindigkeit bei fortschreitender Polymerisation erwartet wird. In Wirklichkeit wird für jede Zusammensetzung eine Beschleunigung der Reaktion im Laufe der ersten Stunde(n) beobachtet (größere Fehlerbalken für das Epoxid (100/3)). Da wir davon überzeugt sind, dass die isotherme Versuchsführung bei allen Experimenten nach dem Mischvorgang eingehalten wurde, wird diese Reaktionsbeschleunigung auf das bekannte autokatalytische Verhalten dieser Epoxidklasse zurückgeführt (siehe Abschnitt 4.3.1). Im späteren Verlauf der Reaktion wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der zunehmenden Viskosität und dem Mangel an Reaktanden dominiert.



**Abb. 5.3.** Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\text{Reaktion}}$  in Abhängigkeit des Oxiranumsatzes  $u$  für Epoxidzusammensetzungen zwischen (100/3) und (100/100). Die drei vertikalen Striche kennzeichnen das Abbiegen in die Horizontale der  $v_{\text{Reaktion}}(u)$ -Kurven der glasbildenden Proben.

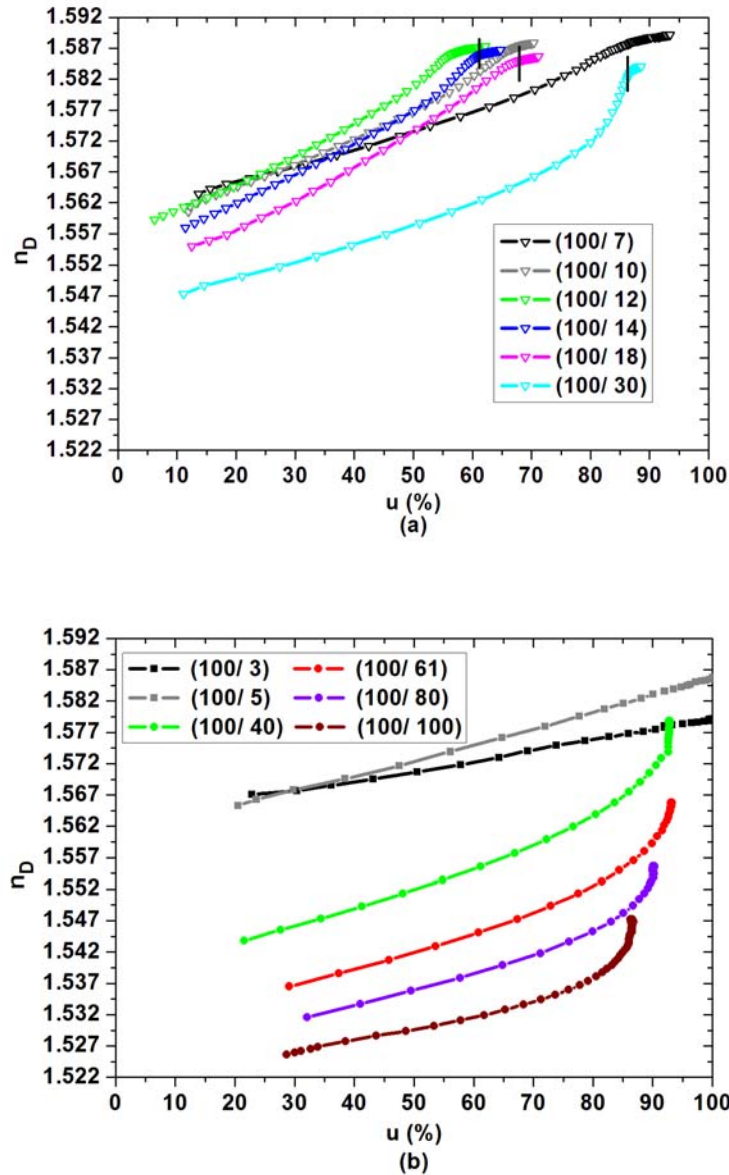
Das ungewöhnliche Sättigungsverhalten der Umsatzkurven der glasbildenden Epoxide (100/7) bis (100/30) wird in Abbildung 5.3 erst durch die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Oxiranumsatz durch die fast horizontalen Kurvenenden (rechts von den vertikalen Strichen) deutlich sichtbar. Diese fast horizontalen Kurvenenden beweisen, dass in der chemisch hervorgerufenen Glasphase noch sehr langsame Polymerisationsprozesse ablaufen. Diese chemische Reaktionen können natürlich nur beobachtet werden, wenn die Messmethode hinreichend empfindlich ist und die Messzeit genügend ausgedehnt wurde [47, 48].

Wie schon in Kapitel 3 ausgeführt, ist der Brechungsindex die empfindlichste Messgröße welche unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung steht. Der Nachweis aller die Netzbildung begleitenden Phasenübergänge wurde hauptsächlich über diese Messgröße versucht. In Abbildung 5.4 wurde die für eine Polymerisation sinnvolle Darstellung des Brechungsindex in Abhängigkeit des Umsatzes gewählt. Die  $n_D(u)$ -Kurven der verschiedenen Kompositionen besitzen eine erhebliche Systematik. Für jede Epoxidzusammensetzung werden maximal drei Kurvenbereiche unterschieden: (1) einen ungefähr linearen Anfangsbereich, (2) einen Bereich mit einem signifikanteren positiven  $n_D(u)$ -Anstieg und (3) für die Kurven in Abbildung 5.4(a) einen Sättigungsbereich gegen Ende der Polymerisation.

Für alle Zusammensetzungen wird am Anfang der Reaktion eine ungefähr konstante probenspezifische Steigung beobachtet. Dies bedeutet, dass in diesem Bereich für eine gegebene Probe pro Polymerisationsschritt der gleiche Zuwachs im Brechungsindex erzielt wird. Laut Abbildung 5.4(b) reicht dieses Regime für die Proben (100/3) und (100/5) bis zum Ende der Reaktion. Hinweise auf Phasenübergänge werden also nicht für diese Zusammensetzungen gefunden. Als Funktion der Zusammensetzung ergibt sich, dass die höchste Steigung des ersten, linearen Bereiches nahe des stöchiometrischen Verhältnisses für die Epoxide (100/12) und (100/14) erzielt wird. In anderen Worten, die Steigung nimmt systematisch mit dem Überschuss eines der beiden Edukte ab. Ein Erklärungsversuch hierzu wird am Ende dieses Abschnittes im Kontext der Massendichte gegeben.

Sieht man von den Kompositionen (100/3) und (100/5) ab, zeigen alle anderen  $n_D(u)$ -Kurven gegen Ende der Polymerisation einen signifikanten Anstieg des Brechungsindex, der besonders für hohen DETA Überschuss ausgeprägt ist. Dieser anomale Anstieg des Brechungsindex weist darauf hin, dass über die „normale“ Polymerisation hinaus, die über einen weiten Umsatzbereich das  $n_D(u)$ -Verhalten bestimmt mit Einsetzen der Anomalie ein zusätzlicher positiver optischer Polarisierbarkeitsbeitrag auftritt. Diese optische Exzesspolarisierbarkeit muss mit einer spontanen Strukturänderung in Verbindung gebracht werden. Eine mögliche Interpretation der Brechungsindexanomalie wäre, dass diese nicht auf der Polarisierbarkeit kleiner molekularer Einheiten beruht, sondern mit der kooperativen Strukturbildung von kleinen, aber makroskopischen Netzbereichen in der Nähe des irreversiblen chemisch

induzierten Sol/Gel Übergangs zusammenhängt. Diese positive Brechungsindexanomalie wird also dem Sol/Gel Übergang zugeordnet.



**Abb. 5.4.** Brechungsindex  $n_D$  in Abhängigkeit des Oxiransatzes  $u$  für die (a) glasbildenden und (b) nicht glasbildenden Epoxidzusammensetzungen bei 295 K. (a): die drei vertikalen Geraden kennzeichnen die Sättigung von  $n_D(u)$  für (100/14), (100/18) und (100/30).

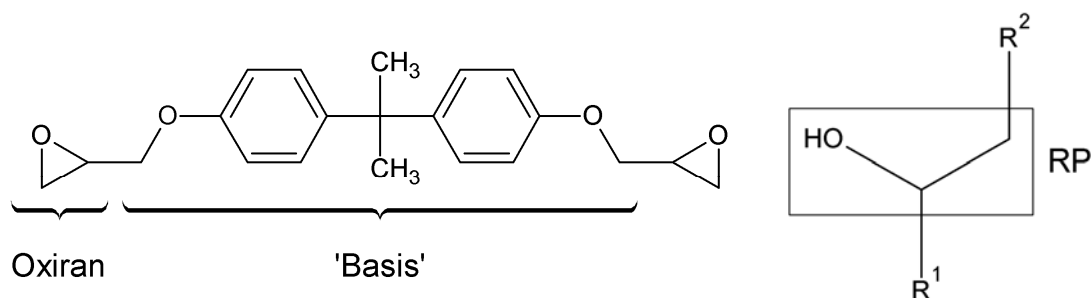
Dass die beobachtete Brechungsindexanomalie keine unmittelbare Folge des Glasüberganges ist, ergibt sich aus der Tatsache, dass die anschließende Abflachung der  $n_D(u)$ -Kurven, die bei den glasbildenden Proben beobachtet wird bei Proben mit hohem DETA Überschuss nicht



auftritt. Die Anomalie ist bei hohem DETA Überschuss sogar ausgeprägter als bei glasbildenden Proben. Nach Abbildung 5.4(b) ist die Neigung zur Divergenz der  $n_D(u)$ -Kurven der Kompositionen (100/40) bis (100/100) am Ende der Polymerisation besonders auffallend – für diese Zusammensetzungen kann ein chemisch induzierter Glasübergang ausgeschlossen werden.

Laut der für homogene Epoxide näherungsweise anwendbaren Flory-Stockmayer Theorie [14] liegt die untere, beziehungsweise die obere Perkolationschwelle für die hier betrachteten Edukte ungefähr bei der Zusammensetzung (100/4), respektive (100/36) [18]. Basierend auf den in Abschnitt 4.3 erörterten Überlegungen zu den vermuteten lokalen Inhomogenitäten der untersuchten Epoxidklasse, stellt sich die Frage inwiefern selbst für höchst unstöchiometrische Proben mesoskopische, perkolierte gelartige Strukturen entstehen können. Bei Betrachtung des steilen Anstiegs im zweiten Bereich für Proben mit hohem DETA Überschuss könnten für diese Epoxide gelierte Netzwerke auf makroskopischen Skalen entstehen, die optisch wirksam werden. Da entsprechende Brechungsindexanstiege für die Epoxide (100/3) und (100/5) experimentell nicht festgestellt werden, scheinen für diese Systeme keine vergleichbaren mesoskopischen Gelstrukturen gebildet zu werden.

Wie schon erwähnt, biegen ausschließlich die  $n_D(u)$ -Kurven der glasbildenden Epoxide (100/7) bis (100/30) am Ende der Polymerisation deutlich in die Horizontale ab. Trotz wachsendem Umsatz bleibt der Brechungsindex in diesem dritten Gebiet, der als Glaszustand interpretiert wird praktisch konstant. Diese Hemmung der Entwicklung des Brechungsindex als Funktion des Umsatzes wird auf eine Klemmung der Massendichte im Glasbereich zurückgeführt (siehe unten). Da die Brechungsindexanomalie im zweiten Kurvenbereich für die Glasbildner weniger deutlich ausfällt als für die Proben mit DETA Überschuss, scheint der Glasübergang den Fortschritt der Gelation zu behindern. Für die Qualität der Messungen und die Konsistenz der Interpretation des chemischen Glasübergangs spricht die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeitsanomalie (siehe Abbildung 5.3) und jene des Brechungsindex (siehe Abbildung 5.4(a)) im Rahmen von nur 1 % Abweichung übereinstimmen. Für drei Kompositionen verdeutlichen die vertikalen Striche dies. Die  $n_D(u)$ -Anomalien können aufgrund ihrer Schärfe als Indikatoren für isostrukturelle Nichtgleichgewichtsphasenübergänge gewertet werden.



**Abb. 5.5.** Bezeichnungen der Molekülteile. Reaktionsprodukt RP bezieht sich auf die Gruppen im Kasten.

Es ist nahe liegend die beschriebenen Brechungsindexanomalien unter dem Gesichtswinkel von möglichen begleitenden Dichteanomalien zu diskutieren. Dies kann in einem ersten Ansatz auf Basis der in Abschnitt 3.3.1 eingeführten Lorentz-Lorenz Gleichung erfolgen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass für ein Reaktivsystem molekulare Gruppen verschwinden und neue entstehen. Daher verändert sich die molare Refraktivität mit fortschreitender Reaktion. Zur Berechnung dieser Refraktivitätsänderung werden DGEBA, DETA und die gebildeten Oligomere/Netzwerke gedanklich in sinnvoller Weise in Molekülteile aufgespalten [82, 83]. In Abbildung 5.5 sind die beiden Molekülteile „DGEBA-Basis“ und das bei den beiden Amin/Oxiran-Reaktionen entstehende Molekülteil „RP“ dargestellt. Die molaren Refraktivitäten aller erforderlichen Molekülteile sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Zusätzlich sind in Tabelle 5.1 die molaren und spezifischen Refraktivitäten des DGEBA Monomers und des DETA Moleküls angegeben.

**Tabelle 5.1.** Angabe der molaren Refraktivitäten  $R$  der Molekülteile der Epoxide gemäss [82, 83] und der molaren ( $R$ ) und spezifischen ( $r$ ) Refraktivitäten von DGEBA und DETA.

Molekülgruppe	$R$ (cm <sup>3</sup> /mol)	Molekül(gruppe)	$R$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$r$ (cm <sup>3</sup> /g)
Ethylen	9.298	Sekundäres Hydroxyl	2.458	
Primäres Amin	4.355	Tertiäres Amin	2.803	
Sekundäres Amin	3.585	RP	10.723	
Oxiran	9.895	DGEBA	96.334	0.2833
DGEBA-Basis	76.544	DETA	30.891	0.2993

Die gemessenen Dichten der Edukte (siehe Tabelle 4.1) führen mit den eben eingeführten spezifischen Refraktivitäten zu berechneten Brechungsindexwerten von DGEBA und DETA



(Lorentz-Lorenz Gleichung) die innerhalb von  $\Delta n_D / n_D = 0.06 \%$  respektive  $0.2 \%$  mit den gemessenen Brechungsindexwerten übereinstimmen.

**Tabelle 5.2.** Berechnung der Refraktivitäten für verschiedene Zusammensetzungen der Epoxide mittels Gruppenbeitragsmethode [82, 83]. Absoluter Fehler: letzte angegebene Ziffer.

$x_{\text{DETA}}^a$	$c_{\text{DETA}}$ (mol %)	$R_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$r_i$ (cm <sup>3</sup> /g)	$r_f$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\Delta r / r$ (%) <sup>b</sup>	$\Delta n_D / n_D$ (%) <sup>b</sup>	$\Delta \rho / \rho$ (%) <sup>c</sup>
1	3.2	94.247	0.2835	0.2835	0.01	0.3	0.7
3	9.0	90.448	0.2838	0.2839	0.03	0.8	1.9
5	14.1	87.078	0.2841	0.2842	0.04	1.4	3.2
7	18.7	84.070	0.2844	0.2845	0.05	1.7	3.7
10	24.8	80.116	0.2848	0.2850	0.06	1.7	3.8
12	28.3	77.792	0.2850	0.2852	0.06	1.8	3.9
14	31.6	75.677	0.2853	0.2855	0.06	1.8	4.0
18	37.2	71.972	0.2858	0.2860	0.07	2.0	4.5
30	49.7	63.804	0.2870	0.2873	0.08	2.4	5.3
40	56.9	59.126	0.2879	0.2882	0.09	2.3	5.3
61	66.8	52.635	0.2894	0.2897	0.09	2.0	4.5
80	72.5	48.891	0.2904	0.2907	0.09	1.7	4.1
100	76.7	46.130	0.2913	0.2916	0.09	1.5	3.6

<sup>a</sup> DETA Massenanteile auf 100 Massenanteile DGEBA.

i: unreaktierte Eduktmischung, f: Epoxid nach Raumtemperaturvernetzung.

<sup>b</sup>  $\Delta r / r = (r_f - r_i) / r_i$  (i, f: berechnet);  $\Delta n_D / n_D = (n_{Df} - n_{Di}) / n_{Di}$  (i: linear nach 0 h extrapoliert, f: gemessen).

<sup>c</sup>  $\Delta \rho / \rho$  wurde anhand der Formel (5.4) berechnet.

Die molaren und spezifischen Refraktivitäten  $R_i$  und  $r_i$  der unreaktierten Epoxidmischungen wurden ebenfalls aus jenen der konstituierenden Molekülgruppen berechnet. Diese sind neben den molaren DETA Konzentrationen  $c_{\text{DETA}}$  der Epoxide in Tabelle 5.2 angegeben. Die Refraktivitätswerte variieren erwartungsgemäß zwischen den entsprechenden Werten des DGEBA und DETAs. Die Dichten der unreaktierten Epoxidmischungen wurden unter Annahme der Volumenadditivität von DGEBA und DETA abgeschätzt. Die per Lorentz-Lorenz Gleichung berechneten Brechungsindizes stimmen mit den linear extrapolierten Brechungsindizes aus den Graphen 5.1 und 5.2 mit einem relativen Fehler von weniger als  $0.5 \%$  überein.

Im Rahmen der Gruppenbeitragsmethode nach Goedhart [83] wird die Änderung der Refraktivität  $\Delta R_{1,2}$  aufgrund des ersten, beziehungsweise des zweiten Reaktionsmechanismus (siehe Abschnitt 4.2) folgendermaßen beschrieben:

$$\Delta R_1 = R_{RP} + R_{\text{Sekundäres Amin}} - R_{\text{Oxiran}} - R_{\text{Primäres Amin}} = 0.058 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad (5.1)$$

$$\Delta R_2 = R_{RP} + R_{\text{Tertiäres Amin}} - R_{\text{Oxiran}} - R_{\text{Sekundäres Amin}} = 0.046 \text{ cm}^3/\text{mol}. \quad (5.2)$$

Dabei wird jeweils ein Mol Oxirangruppen und ein Mol primärer, beziehungsweise sekundärer Amingruppen betrachtet. Da  $\Delta R_{1,2} > 0 \text{ cm}^3/\text{mol}$  steigt die molare Refraktivität leicht aber stetig während der Polymerisation an.

Obwohl die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten beider Mechanismen während der Polymerisation für die einzelnen Zusammensetzungen unbekannt sind, lässt sich die Änderung der Refraktivität leicht abschätzen da  $\Delta R_1$  und  $\Delta R_2$  sehr ähnlich sind. In einem ersten Ansatz wird angenommen, dass zuerst alle primären Amine reagieren bevor die sekundären Amine die weiteren Oxirangruppen bis zum Erreichen des Endumsatzes konsumieren. Bei dieser Hypothese bleiben aufgrund des großen DETA Überschusses der Epoxide (100/30) bis (100/100), bei vollständigem Oxiranumsatz nach Polymerisation bei 295 K noch primäre Amine übrig. Für die Proben (100/1) bis (100/18) reagieren zusätzlich zu den primären Aminen auch sekundäre Amine mit den Oxirangruppen. Die molare Refraktivität  $R_f$  ergibt sich bei dieser Annahme aus:

$$R_f = \begin{cases} R_i + 0.058 \cdot \frac{n_{\text{umgesetzte Oxirane}}}{n}, & \text{für (100/30) bis (100/100)} \\ R_i + 0.058 \cdot \frac{n_{\text{primäre Amine}}}{n} + 0.046 \cdot \frac{n_{\text{umgesetzte Oxirane}} - n_{\text{primäre Amine}}}{n}, & \text{für (100/1) bis (100/18)} \end{cases}, \quad (5.3)$$

wobei  $n$  die Molanzahl der Edukte beschreibt. In Tabelle 5.2 sind die so bestimmten spezifischen Refraktivitäten  $r_f$  angegeben. Zur Charakterisierung der Polymerisation erscheint es sinnvoller die spezifischen, anstatt der molaren Refraktivitäten anzugeben da die Zahl der Moleküle durch die Polymerisation abnimmt.

Die Gültigkeit dieses Ansatzes konnte durch zwei Grenzwertbetrachtungen überprüft werden: im Rahmen des Fehlers von  $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  werden dieselben Werte für  $r_f$  berechnet, wenn alle umgesetzten Oxirangruppen (hypothetisch) entweder nur mit primären, oder nur mit sekundären Amingruppen reagieren würden.

Weiterhin sind in Tabelle 5.2 die gemessenen relativen Brechungsindexänderungen  $\Delta n_D/n_D$  während der Polymerisation aufgelistet. Bei Gültigkeit der Gruppenbeitragsmethode und der Lorentz-Lorenz Gleichung kann die relative Dichtevariation  $\Delta\rho/\rho$  aus jenen des Brechungsindex und der spezifischen Refraktivität gemäß

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{6n_D^2}{n_D^4 + n_D^2 - 2} \cdot \frac{\Delta n_D}{n_D} - \frac{\Delta r}{r} \quad (5.4)$$

geschätzt werden. Tabelle 5.2 zeigt einerseits, dass die relativen Änderungen der Refraktivität tatsächlich vernachlässigbar sind gegenüber jenen der Dichte. Die für das Referenzepoxid (100/14) berechnete Dichteerhöhung von ungefähr 4 % stimmt gut mit tatsächlich gemessenen Massendichtewerten überein [20]. Allerdings sei daran erinnert, dass laut Abschnitt 3.3.1 die Lorentz-Lorenz Gleichung die Strukturbildung nur näherungsweise anhand der Dichte berücksichtigt, da die Umgebung des betrachteten Teilchens als homogenes dielektrisches Kontinuum beschrieben wird [32]. Wie die Messungen zu DETA/Wasser Lösungen aus Abbildung 3.1 zeigen, kann die Schätzung leicht um 1 % falsch liegen.

Nach diesen Betrachtungen kommen wir auf den ersten, linearen Bereich der  $n_D(u)$ -Kurven im Vorfeld der isostrukturellen Nichtgleichgewichtsphasenübergänge aus Abbildung 5.4 zurück. Aus der Linearität schätzen wir, dass sowohl Brechungsindex- als auch Dichtezuwachs in diesem ersten Bereich proportional zum Umsatzzuwachs sind; Voraussetzung hierfür ist die Brauchbarkeit der Lorentz-Lorenz Gleichung. Wie schon diskutiert, ist die Steigung der  $n_D(u)$ -Kurven für ungefähr stöchiometrische Zusammensetzungen maximal. Dies wird als höchster Dichtezuwachs pro Polymerisationsschritt interpretiert. Dieser größte Dichteanstieg beruht wahrscheinlich darauf, dass die gebildeten Netzwerkstrukturen der stöchiometrischen Probe am wenigsten im Überschussedukt gequollen sind.

Der stärkere Anstieg des Brechungsindex im zweiten Bereich, verglichen mit dem ersten wird wie zuvor als Hinweis zur Gelbildung in der Nähe der Perkolation gedeutet. Im Rahmen der Lorentz-Lorenz Näherung würde er zu einem größeren Dichtezuwachs pro Umsatzschritt führen. Da die Unabhängigkeit der elektronischen Polarisierbarkeiten der Molekülgruppen in der Nähe des kooperativen Sol/Gel Übergangs nicht notwendigerweise gegeben ist, muss der Dichteverlauf aus dem des Brechungsindex nicht berechenbar sein. Eine

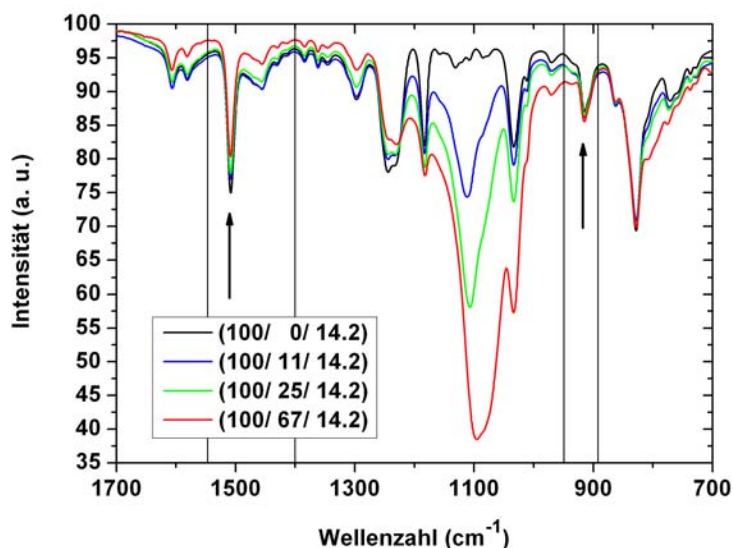
Schätzung der Dichte über die Lorentz-Lorenz Beziehung wird jedoch nach allen obigen Überlegungen zu brauchbaren Werten führen.

Das typische  $n_D(u)$ -Kurvenmerkmal der glasbildenden Epoxide, die Sättigung gegen Ende der Vernetzung wird als eine drastische Verringerung des Volumenschrumpfes pro Polymerisationsgrad interpretiert. Erstens findet am Glasübergang die Phasenumwandlung vom flüssigen Zustand, oder eher dem Gelzustand in den Glaszustand statt, wodurch der Dichteschrumpf auf intrinsische Art verringert wird. Wie in Kapitel 2 erläutert, existiert am Glasübergang ein dicht gepacktes, rigides Netzwerk, in dem hauptsächlich weitere Querverbindungen eingebaut werden. Dieses dicht gepackte molekulare Netzwerk blockiert offensichtlich nicht jegliche weitere Polymerisation.

### 5.1.2 Die Phasenübergänge und Grenzflächeneinflüsse in Epoxid/Siliziumdioxid Nanokompositen

Im Folgenden wird der Einfluss der in Unterkapitel 4.1.2 eingeführten Siliziumdioxid Nanopartikel auf die Polymerisation und die isostrukturellen Phasenübergänge untersucht. Wie wir aus den Abschnitten 4.5 und 4.6 über die Aluminiumoxid Nanopartikel wissen, können Nanopartikel sowohl einen topologischen, als auch einen physiko-chemischen Einfluss auf die Vernetzung und die begleitende Strukturbildung nehmen. Zum Erzielen möglichst deutlicher Effekte auf die Messgrößen durch die Siliziumdioxid Nanopartikel werden drei, für technische Anwendungen sehr hohe Partikelfüllgrade gewählt (Angaben im Massenverhältnis): RN (100/11), RN (100/25) und RN (100/67). Nach Bansal und Ardell [109] variiert für derart hohe Füllgrade der mittlere Oberfläche-zu-Oberfläche Partikelabstand zwischen 20 nm und 6 nm. Für diese Studie wird das Massenverhältnis des reinen DGEBA Anteils zu DETA bei (100/14.2) konstant gehalten.

In Abbildung 5.6 ist ein Ausschnitt der nach 11 Minuten gemessenen Infrarotspektren der drei Nanokomposite und des Referenzepoxides R/H (100/14.2) dargestellt. Die beiden auszuwertenden Banden, die Oxiranbande bei  $915\text{ cm}^{-1}$  und die Phenylenbande bei  $1510\text{ cm}^{-1}$ , sind durch Pfeile gekennzeichnet. Im betrachteten Ausschnitt des Infrarotspektrums ist der Einfluss des amorphen Siliziumdioxids im Wellenzahlbereich zwischen  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  besonders deutlich. Die mit dem Füllgrad steigende Intensität dieser Banden resultiert daraus, dass die Partikel zunehmend einen größeren Anteil des Informationsvolumens einnehmen.



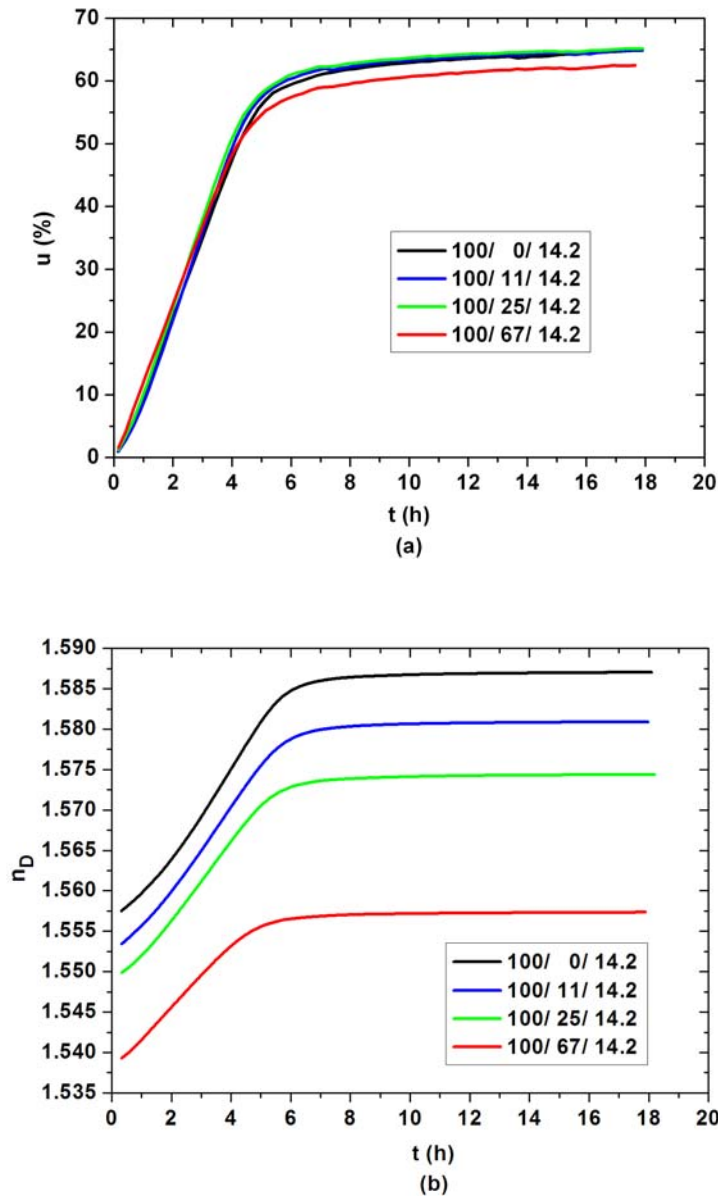
**Abb. 5.6.** Ausschnitt der nach 11 Minuten gemessenen Infrarotspektren der drei Nanokomposite RN/H und des Referenzepoxides. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Wellenzahlen für die Definition der beiden Basislinien.

Die Oxiranbande und die Phenylenbande sind kaum durch jene der Partikel betroffen, so dass sie leicht ausgewertet werden können. Somit erlaubt im Falle der Epoxid/Siliziumdioxid Nanokomposite die Infrarot Spektroskopie die Bestimmung des Polymerisationsfortschrittes der Epoxidmatrix. Die Höhen beider für die Auswertung des Umsatzes relevanten Infrarotbanden nehmen proportional zum Partikelfüllgrad ab. Eine spezielle Entfaltung bezüglich des Volumenanteils der Nanoteilchen ist wegen der spektroskopischen Voraussetzung nicht erforderlich.

In Abbildung 5.7(a) ist die zeitliche Entwicklung des spektroskopischen Oxiranumsatzes für die drei Nanokomposite und das entsprechende reine Epoxid dargestellt. Alle  $u(t)$ -Kurven stimmen im Rahmen des Fehlers überein, was scheinbar die Interpretation der kalorischen Daten trifft [48]. Dies scheint auf einen vernachlässigbaren Einfluss der amorphen Siliziumdioxid Nanopartikel auf die Polymerisation hinzudeuten, was für die untersuchten Aluminiumoxid Nanoteilchen laut den Abschnitten 4.5 und 4.6 keineswegs der Fall ist.

Der hier dargestellte Oxiranumsatz des reinen Epoxides (100/14.2) liegt über 5 % tiefer am Anfang der Polymerisation als jener der vorhin diskutierten ähnlichen Zusammensetzung DGEBA DER 332/DETA (100/14). Dies wird nicht auf die leicht abweichende Zusammensetzung der Harze, sondern auf den Temperaturunterschied von 30 K während des fünfminütigen

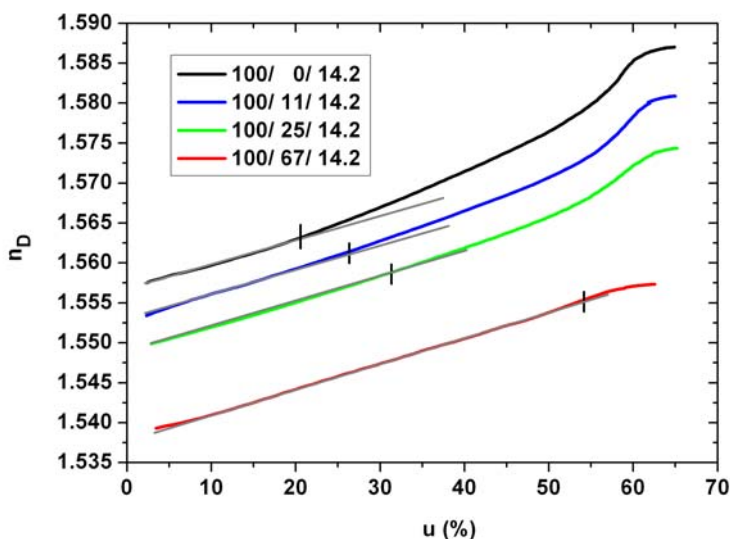
Mischens der Edukte zurückgeführt. Im Laufe der Zeit werden die Umsätze beider Proben zunehmend ähnlicher und schließlich identisch im Rahmen des Fehlers.



**Abb. 5.7.** Zeitliche Entwicklung des (a) Oxiranumsatzes  $u(t)$  und (b) Brechungsindex  $n_D(t)$  für die drei Nanokomposite RN/H und das Referenzepoxid während der Polymerisation bei  $(295 \pm 0.5)$  K.

Laut Abbildung 5.7(b) stimmen die linear zum Ursprung der Zeitachse extrapolierten Brechungsindizes im Rahmen von 1 % mit den anhand einer linearen Mischungsregel berechneten Brechungsindizes der Eduktmischungen überein ( $n_{D \text{ SiO}_2} = 1.48 \pm 0.02$ , siehe [26]). Die

Partikel bewirken für steigende Füllgrade der Komposite eine erwartete Absolutwertverschiebung zu tieferen  $n_D$ -Werten hin. Zusätzlich nimmt der Brechungsindexhub (zwischen Anfangswert und Endwert) mit dem Füllgrad ab, da weniger reagierendes Epoxid im Informationsvolumen vorliegt. Bezogen auf das angenommene inerte Verhalten der Siliziumdioxid Nanopartikel ist die in Abbildung 5.7(b) beobachtete früher einsetzende Sättigung des Brechungsindex vom höchstkonzentrierten Nanokomposit überraschend und weist auf eine Wechselwirkung zwischen Epoxidmatrix und Partikel hin. Folglich kann die hochempfindliche Refraktometrie, im Gegensatz zur Infrarot Spektroskopie einen direkten Einfluss der Nanopartikel auf das Polymerisationsverhalten auflösen. Ob der beobachtete Einfluss auf den Brechungsindex topologischer Natur ist und/oder auf anderen Wechselwirkungen beruht, wird im Kontext der Abbildung 5.8 mittels der  $n_D(u)$ -Darstellung zur isothermen Polymerisation der vier Proben erläutert.



**Abb. 5.8.** Brechungsindex  $n_D$  als Funktion des Oxiransatzes  $u$  während der Polymerisation der drei Nanokomposite und des reinen Epoxides bei  $(295 \pm 0.5)$  K. Die Geraden deuten den ersten, linearen Bereich an.

In Einklang mit den obigen Ausführungen aus Abschnitt 5.1.1 kann der Kurvenverlauf des reinen Epoxides (100/14.2) in Abbildung 5.8 in drei Bereiche aufgeteilt werden: (1) einem linearen Anstieg am Anfang der Polymerisation, (2) einem steileren, nichtlinearen Anstieg



(Gelation in der Umgebung des Sol/Gel Übergangs) und (3) dem durch die chemisch induzierte Glasbildung verursachten Sättigungsbereich.

In den drei Bereichen verändern die Siliziumdioxid Nanopartikel das Verhalten der  $n_D(u)$ -Kurven systematisch und dies in sowohl qualitativer als auch quantitativer Weise. Trotzdem führt die Vernetzung im Rahmen der Fehlergenauigkeit zu gleichen Endumsätzen aller Nanokomposite. Offenbar dehnt sich für steigende Partikelfüllgrade der lineare Anfangsbereich auf zunehmend höhere Umsätze aus, für den höchsten Füllgrad sogar bis zum Polymerisationsgrad von über 50 %. Dieser lineare Anfangsbereich besitzt für alle Probenkompositionen die gleiche Steigung. Das kann so interpretiert werden, dass sich im jeweiligen Anfangsbereich die Nanoteilchen bezüglich der noch unvollständigen Netzwerkbildung inert verhalten. In Analogie zur Diskussion des  $n_D(u)$ -Kurvenverhaltens des reinen Epoxides werden auch bei den Nanokompositen der positive überproportionale Anstieg des Brechungsindex der Gelbildung und die Sättigung des Brechungsindex der chemisch induzierten Glasbildung zugeordnet. Da der überproportionale Anstieg des Brechungsindex für die verschiedenen Nanoteilchenkonzentrationen zu unterschiedlichen Umsätzen erfolgt, wird auch durch diese Darstellung ein Einfluss der Nanoteilchen auf die Netzwerkbildung bestätigt. Dieser Einfluss ist deutlich geringer bei der chemisch induzierten Glasbildung. Dieses erstaunliche Ergebnis hat bisher keine Deutung.

Eine Sonderstellung nimmt das höchstgefüllte Nanokomposit RN/H (100/67/14.2) ein. Wie für die niedrigeren Konzentrationen wird auch bei dieser Komposition im Rahmen der Messgenauigkeit der dem Referenzepoxid entsprechenden Endumsatz erreicht; das Netzwerk wird demnach bis zu einem identischen Grade ausgebildet. Höchst erstaunlich ist allerdings, dass sich der lineare Verlauf der  $n_D(u)$ -Kurve vom Anfang bis zur Erreichung des chemisch induzierten Glasübergangs fortsetzt. Dieses überraschende Ergebnis scheint darauf hinzuweisen, dass der Sol/Gel Übergang bei derart hohen Füllgraden unterdrückt wird, der Glasübergang, repräsentiert durch die Sättigung der  $n_D(u)$ -Kurve trotzdem stattfindet. Ob der Sol/Gel Übergang wirklich unterdrückt wird, oder durch eine mangelnde Kopplung im Brechungsindex nicht sichtbar wird ist ungeklärt. Da der Umsatz  $u$  in dieser Probe den gleichen Wert wie im Referenzepoxid erreicht, darf angenommen werden, dass in beiden Fällen ähnliche Netzwerknotendichten gebildet werden. Das würde dafür sprechen, dass auch ähnliche Dichten der Epoxidmatrix im Laufe der Polymerisation erzielt werden. Diese Argumente lassen vermuten, dass die im Referenzepoxid und bei niedrigeren Füllgraden beobachtete überproportionale



Brechungsindexanstiege in einem geringeren Maße auf einen Dichtezuwachs als auf einen Beitrag der kooperativen elektronischen Molekülkettenpolarisierbarkeit zurückzuführen ist. Das würde bedeuten, dass es im Falle der höchsten Konzentration von Siliziumdioxid Nanopartikeln, trotz vergleichbaren chemischen Umsatzes in der Epoxidmatrix zu einer Einschränkung der kooperativen elektronischen Molekülkettenpolarisierbarkeit kommt. Ein solcher Einfluss auf die optische Polarisierbarkeit ist vorstellbar unter der Annahme, dass bei hohen Füllgraden die Nanoteilchen Käfige bilden, welche zu einer Dimensionsbeschränkung der gelierten Epoxidbereiche im unteren Nanometerbereich führen. Diese Vorstellung impliziert, dass das polymere Netzwerk zwischen den käfigbildenden Nanopartikeln geklemmt wird und so die Netzwerke benachbarter Käfige entkoppeln. Im Umkehrschluss bedeutet dies eine Verringerung der Kohärenzlänge der optisch sich kooperativ verhaltenden Netzwerkstränge. Die mit dem Glasübergang verbundene packungsinduzierte molekulare Mobilitätseinschränkung bleibt im Brechungsindex im Sinne der Interpretation des vorigen Abschnittes bestehen. Die hier vorgetragene Interpretation für das füllgradabhängige Verhalten der  $n_D(u)$ -Kurven hat noch stark hypothetischen Charakter und bedarf sicherlich weiterer Untersuchungen. Eine zusätzliche Sicht auf diesen Problemkomplex liefert das folgende Unterkapitel.

### **5.1.3 Die Phasenübergänge aus Sicht der mechanischen Anharmonizität**

Im Folgenden werden die Polymerisation der Epoxid/Siliziumdioxid Nanokomposite und die begleitenden isostrukturellen Phasenübergänge aus Sicht der elastischen Anharmonizität betrachtet [16, 29]. Zur klareren Einordnung der gewählten Darstellung wird zuerst das Konzept der Moden Grüneisenparameter vorgestellt [16, 98]. Die thermischen und druckabhängigen Moden Grüneisenparameter werden in der Festkörperphysik eingeführt. Sie messen die relative Änderung der Kreisfrequenz einer akustischen Mode als Funktion der relativen Dichteänderung, hervorgerufen durch äußere thermodynamische Variablen, wie beispielsweise Temperatur oder Druck. Vereinfacht ausgedrückt sind diese Größen mit den elastischen Moduln zweiter und dritter Ordnung verknüpft und spiegeln so die Anharmonizität des elastischen Wechselwirkungspotenzials wider. Heute gelten sie weiterhin als empfindliche Sonden für Abweichungen vom elastisch linearen Verhalten, auch bei isostrukturellen Phasenübergängen [134-138].

Im Rahmen der Untersuchungen zum chemisch induzierten Sol/Gel und Glasübergang führte unsere Arbeitsgruppe chemische Moden Grüneisenparameter der Form

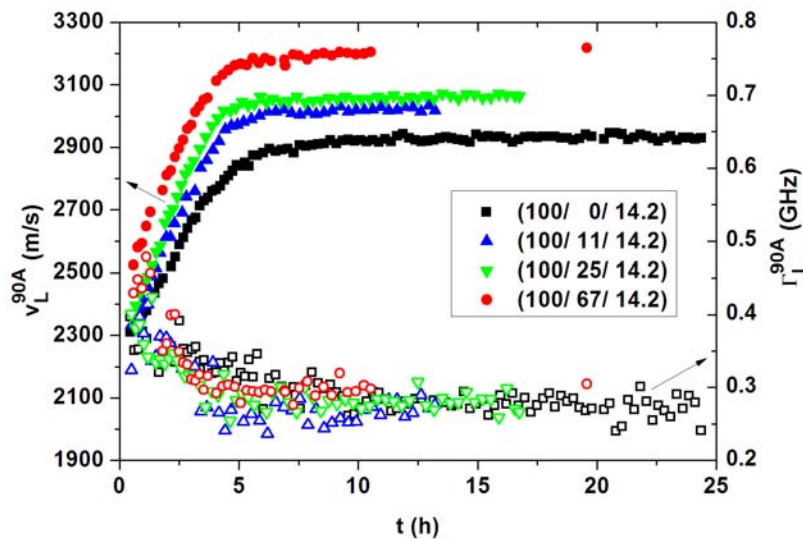
$$\gamma_{L,T} = \frac{\rho(u)}{\omega_{L,T}(u)} \cdot \frac{\partial \omega_{L,T}(u)}{\partial \rho(u)} \bigg|_{T,p} \quad (5.5)$$

ein, welche die Beziehung zwischen Hyperschallkreisfrequenzen  $\omega_{L,T}$  und Massendichte  $\rho$  bei Variation des Polymerisationsgrades  $u$  bestimmen [16, 29]. Im Falle von reinen Epoxiden und Polyurethanen ergab die rechnerisch aufwendige Auswertung ein peakartiges Verhalten der chemischen Moden Grüneisenparameter gegen Ende der Reaktion. Dieses Verhalten wurde mit dem chemisch induzierten Glasübergang verknüpft [16, 29]. Der gleichfalls bei diesen Untersuchungen auftretende Sol/Gel Übergang konnte durch den chemischen Moden Grüneisenparameter nicht klar identifiziert werden. Die Interpretation des chemischen Grüneisenparameters wird im Vergleich zu den klassischen dadurch erschwert, dass sich nicht nur die Veränderung der Anharmonizität des elastischen Wechselwirkungspotenzials, sondern auch die Modifikation der Potenzialform aufgrund der fortschreitenden Polymerisation darin niederschlägt [16, 29].

Einen alternativen Zugang zur mechanischen Anharmonizität bildet die unmittelbare Auftragung des durch die Polymerisation angetriebenen longitudinalen Moduls und der begleitenden Massendichte. Anhand des Polymerisationsverhaltens der drei oben eingeführten Epoxid/Siliziumdioxid Nanokomposite und des Referenzepoxides wird der Einfluss der Nanopartikel auf das elastische Wechselwirkungspotenzial untersucht.

Aus technischen Gründen wurden die Messungen der longitudinalen Schallfrequenzen und der Brechungsindizes bei  $(298 \pm 0.2)$  K durchgeführt [26]. In Abbildung 5.9 sind die longitudinalen Schallgeschwindigkeiten  $v_L^{90A}$  und Schalldämpfungen  $\Gamma_L^{90A}$  für die drei Nanokomposite und das Referenzepoxid dargestellt. Für das reine Epoxid steigt die Schallgeschwindigkeit wie erwartet bis zur nach ungefähr sechs Stunden einsetzenden Sättigung an, welche durch den chemisch induzierten Glasübergang ausgelöst wird. Der zu jedem Zeitpunkt beobachtete Anstieg der longitudinalen Schallgeschwindigkeit mit der Partikelkonzentration wird auf die im Vergleich zum Epoxid erwartete höhere Schallgeschwindigkeit der Siliziumdioxid Teilchen zurückgeführt. Dem geringen Partikeldurchmesser von 20 nm und der Abwesenheit von Partikelcluster entsprechend, tritt in den Nanokompositen bloß optische und akustische Rayleigh Streuung auf. Wie in Abschnitt 3.4 erläutert, würden für die hohen Füllgrade die optische und akustische Mie

Streuung sowohl die Hyperschalldämpfung der akustischen Phononen, als auch die Intensität der Rayleighlinie viel stärker beeinflussen oder die Auswertung der Brillouinspektren sogar unmöglich machen. Im gegebenen Fall können die Spektren der Nanokomposite problemlos kontinuumsmechanisch beschrieben werden. Aus dem zeitlichen Abfall der Dämpfung in Abbildung 5.9 wird geschlossen, dass brillouinspektroskopisch erfassbare Strukturrelaxationen bloss während der ersten drei Stunden der Vernetzung anwesend sind. Demgemäß sind die später aufgenommenen Schallgeschwindigkeiten hochfrequenzgeklemmt und die Proben befinden sich also akustisch im slow motion regime (siehe Abschnitt 3.4.2). Alle Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungskurven verlaufen qualitativ ähnlich.



**Abb. 5.9.** Zeitliche Entwicklung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit  $v_L^{90A}(t)$  und Schalldämpfung  $\Gamma_L^{90A}(t)$  für die drei Nanokomposite und das Referenzepoxid während der Polymerisation bei  $(298 \pm 0.5)$  K.

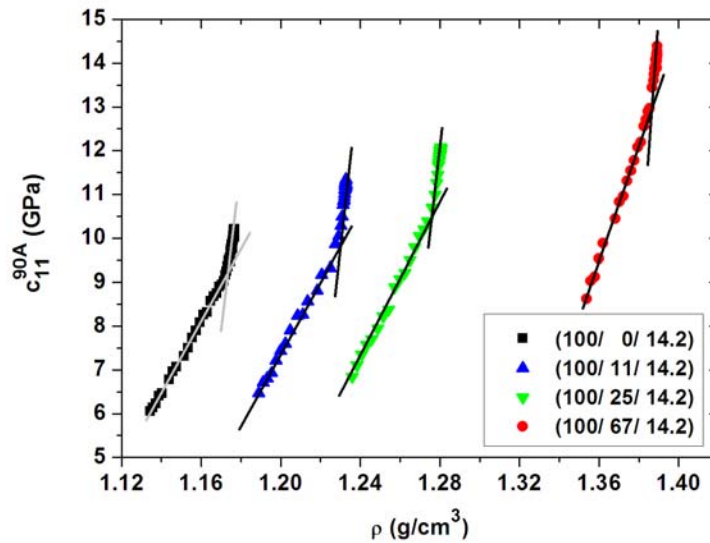
Gleichzeitig zu den Brillouinuntersuchungen wurden Brechungsindexmessungen an Proben aus denselben Ansätzen bei  $(298 \pm 0.1)$  K durchgeführt. Da die Brechungsindexverläufe jenen aus Abbildung 5.7(b) sehr ähnlich sind und in [26] veröffentlicht sind, werden sie hier nicht nochmals angegeben.

Zur Abschätzung der spezifischen Refraktivitäten der Nanokomposite konnte die in Abschnitt 5.1.1 angewendete Gruppenbeitragsmethode nicht angewendet werden, weil die

Beschichtung der Siliziumdioxid Partikel unbekannt ist. Aus diesem Grunde wurden die Dichten der frisch gemischten Edukte, bei Annahme der Volumenadditivität der drei Komponenten ermittelt. Durch die lineare Extrapolation der Brechungsindizes zum Ursprung der Zeitachse konnten so die spezifischen Refraktivitäten der Eduktmischungen abgeschätzt werden. Die Werte fallen von jenem des Referenzepoxides von  $(0.285 \pm 0.001) \text{ cm}^3/\text{g}$  bis zu jenem des höchstgefüllten Nanokomposits (100/67/14.2) auf  $(0.232 \pm 0.001) \text{ cm}^3/\text{g}$  [26]. Der hier angegebene Wert des reinen Epoxides stimmt im Rahmen des Fehlers mit der in Tabelle 5.2 aufgelisteten berechneten spezifischen Refraktivität für die vergleichbare Eduktmischung überein. In Einklang mit den dort angegebenen Resultaten der Gruppenbeitragsmethode können die spezifischen Refraktivitäten der vier Proben während der Polymerisation als konstant approximiert werden. Zur Abschätzung des Dichteverlaufs wurde die Lorentz-Lorenz Gleichung benutzt.

Die longitudinalen Moduli wurden mittels  $c_{11} = \rho \cdot v_L^2$  (siehe Abschnitt 3.4) bestimmt und in Abbildung 5.10 gegenüber der Dichte aufgetragen. Die Modul-Dichte Auftragungen  $c_{11}(\rho)$  der vier Proben zeigen ein systematisches, stückweise lineares Verhalten. Der den vier Systemen gemeinsame Knick variiert mit steigendem Füllgrad sowohl zu größeren Massendichten als auch zu größeren longitudinalen Moduln. Dieser Knick wird als spontane Strukturänderung mit begleitender Änderung der elastischen Anharmonizität interpretiert und kann einem der beiden isostrukturellen Phasenübergänge zugeordnet werden. Der zur jeweiligen Knicklage gehörige Umsatz von ca. 55 % liegt signifikant unterhalb derjenigen bei denen die chemisch induzierten Glasübergänge stattfinden. Aus diesem Grunde wird der Knick dem Phasenübergang ins weiche Glas (siehe Kapitel 2) zugeordnet. Warum der weitere Übergang vom Gelzustand in den harten Glaszustand nicht beobachtet wird, ist unklar, könnte aber mit der schon beim Sol/Gel Übergang einsetzenden statischen Schersteifigkeit in Zusammenhang stehen.

Abbildung 5.10 verdeutlicht, dass die Knickstärke der  $c_{11}(\rho)$ -Kurve des höchstgefüllten Nanokomposites im Vergleich zu den anderen  $c_{11}(\rho)$ -Kurven deutlich geringer ausfällt. Das heißt, dass die strukturellen Änderungen und begleitenden Anharmonizitäten zumindest für das Nanokomposit (100/67/14.2) am Phasenübergang kleiner sind als für das Referenzepoxid. Dieser Sachverhalt wird darauf zurückgeführt, dass die Nanoteilchen im Verlaufe der Reaktion weder ihre Dichte, noch ihr elastisches und anharmonisches Verhalten ändern.



**Abb. 5.10.** Darstellung des longitudinalen Moduls  $c_{11}^{90A}$  in Abhängigkeit der Dichte  $\rho$  für die drei Nanokomposite und das Referenzepoxid während der Polymerisation bei  $(298 \pm 0.5)$  K .

Der in diesem Abschnitt gelungene meßtechnische Nachweis des Sol/Gel Überganges bestätigt die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnittes. Im Gegensatz zur  $n_D(u)$ -Darstellung zeigt die  $c_{11}(\rho)$ -Darstellung aber auch den Sol/Gel Übergang beim Nanokomposit mit dem höchsten Füllgrad. Ob die Entwicklung der Massendichte am Sol/Gel Übergang mit steigendem Füllgrad qualitativ signifikant geändert wird kann auch aus diesen Ergebnissen nicht abgeleitet werden, da in diesem Abschnitt eine Darstellung als Funktion der Dichte gewählt wurde.

## ***5.2 Thermisch induzierte Netzwerkbildung eines Gelatine-basierten Gels***

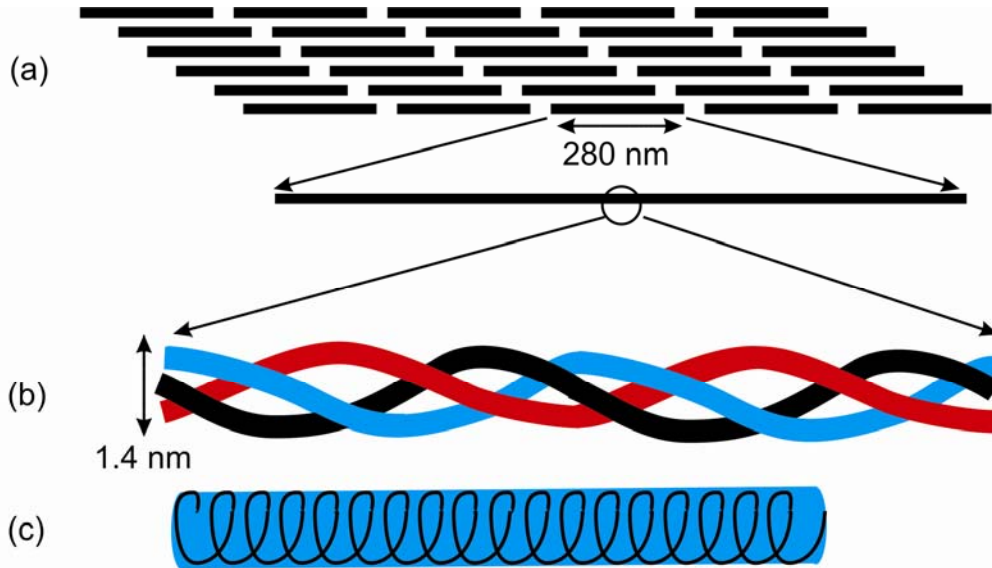
Aus Sicht der Materialklasse gehört der folgende Abschnitt nicht in den Bereich der Epoxide. In diesem Unterkapitel wird ein auf Gelatine basierendes Gel studiert, präziser dessen thermischer Sol/Gel Übergang. Ursache für die Untersuchung gerade dieses Materials im Kontext der vorliegenden Dissertation war der Wunsch messtechnische und theoretische Erkenntnisse und Erfahrungen über einen wohlbekannten Gelbildner mit einem ebenso gut bekannten reversiblen Sol/Gel Phasenübergang zu gewinnen. Das ausgewählte System, Kaisers Glyzeringelatine ist, wie die untersuchten Epoxide und Nanokomposite ein Multikomponentensystem mit der Tendenz zur Ausbildung von metastabilen Inhomogenitäten und Heterogenitäten. In beiden Materialklassen spielen Transportprozesse eine entscheidende Rolle. Das hochinteressante und komplexe Strukturbildungsverhalten dieses Gels, inklusive der beeindruckenden Nichtgleichgewichtseinflüsse offenbarte sich erst im Verlaufe der Untersuchungen.

### **5.2.1 Kaisers Glyzeringelatine**

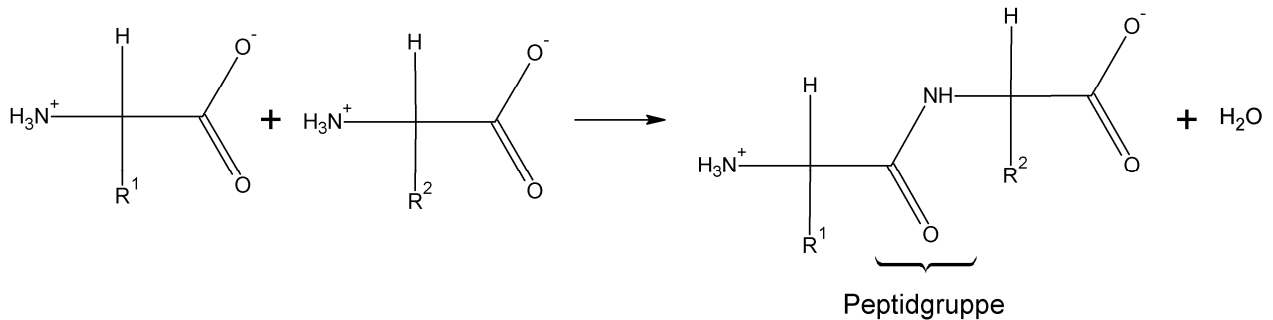
Kollagen stellt ein häufiges Protein in Tieren dar und ist beispielsweise der Hauptbestandteil von Haut, Gräten und Knochen [117-119]. Dessen denaturierte Form wird als Gelatine bezeichnet. Die Struktur des häufigsten Kollagentyps ist fibrillenartig. Dies bedeutet, dass die Kollagenmoleküle im Bindegewebe hochgradig organisiert angeordnet sind (siehe Abbildung 5.11(a)). Die Stabilität des Gewebes wird durch Quervernetzungen der Kollagenmoleküle, auch Tripelhelizes genannt mittels verschiedener Seitengruppen erreicht. Die rechtsgängige Tripelhelix (siehe Abbildung 5.11(b)) besitzt eine Länge von ungefähr 280 nm und einen Durchmesser von 1.4 nm. Sie ist aus drei Polypeptidketten, die sich notwendigerweise in helikaler Konformation befinden, aufgebaut (siehe Abbildung 5.11(c)).

Wie in Abbildung 5.12 vereinfacht dargestellt reagieren während der komplexen Biosynthese des Kollagens verschiedene Aminosäuren zu linearen Polypeptiden. Die Zusammensetzung dieser Molekülketten variiert je nach Tiersorte und nach Art des Bindegewebes. Ein Charakteristikum dieser Polypeptide besteht in ihrer eher regelmäßigen Sequenz von Aminosäuren. Auffällig ist das häufige Vorkommen der Sequenzabfolge Glycin-X-Y, wobei X Prolin und Y Hydroxyprolin bezeichnet (siehe Abbildung 5.13). Unter den im lebenden Körper herrschenden Bedingungen liegen die Polypeptide in der Konformation einer linksgängigen Helix vor.

Hydroxyprolin und sich zwischen den drei Polypeptidsträngen befindende Wassermoleküle stabilisieren die Tripelhelixstruktur über Wasserstoffbrückenbindungen [117, 118, 129].



**Abb. 5.11.** Aufbau des Kollagens auf verschiedenen Längenskalen. (a) In Kollagenfibrillen hochgradig organisiert angeordnete Kollagentripelhelizes, (b) Kollagentripelhelix, (c) Polypeptidmolekül in helikaler Konformation.

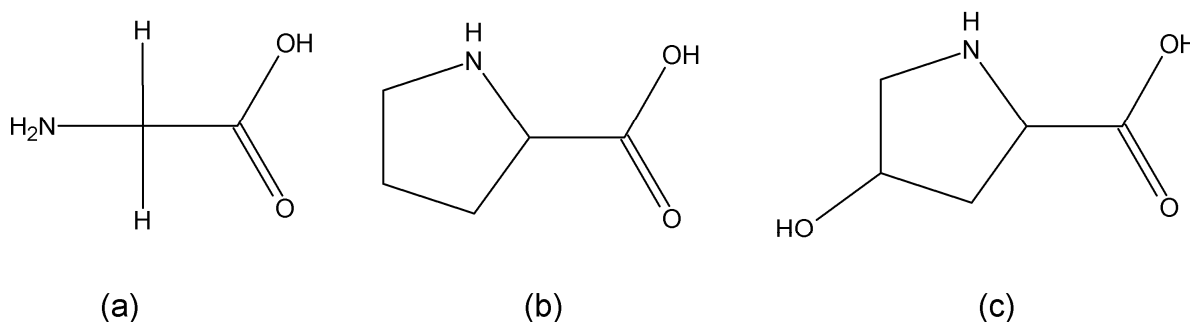


**Abb. 5.12.** Polymerisation zweier Aminosäuren unter Entstehung einer Peptidgruppe (formal).

Die Herstellung der Gelatine oder Denaturierung des Kollagens findet entweder durch Behandlung des Bindegewebes mit Säuren und Basen und anschließender Extraktion (industrielle Herstellung) oder durch Kochen statt. Wie die Entdeckung kollagenbasierter Klebstoffe am Toten Meer zeigt, ist das letztgenannte Verfahren wohl seit mindestens 8000 Jahren bekannt [121]. Beim Herstellungsprozess von Gelatine können Quervernetzungsbindungen zwischen den Tripelhelizes, Bindungen innerhalb der Tripelhelix und Peptidbindungen in einem Polypeptid-



strang aufgespaltet werden. Dementsprechend führen die meisten Herstellungsverfahren der Gelatine zu einer breiten Molekulargewichtsverteilung. Aufgrund der Biokompatibilität und den niedrigen Kosten befinden sich unter den aktuellen Forschungsgebieten zur Gelatine die Arzneikunde, die Chirurgie und Prothesenherstellung [123, 139-142].



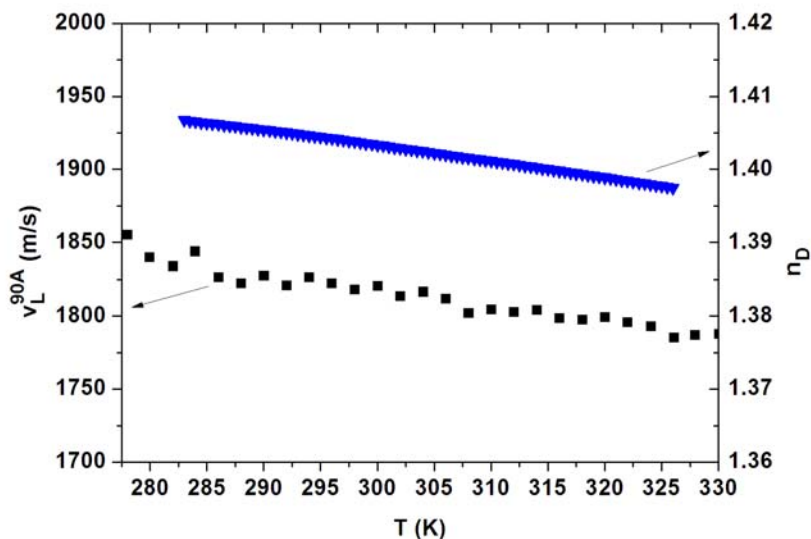
**Abb. 5.13.** Häufigste Aminosäuren des Kollagens: (a) Glycin, (b) Prolin und (c) Hydroxyprolin.

Kaisers Glyzeringelatine (KGG) von Merck wurde ursprünglich primär zur Einbettung biologischer Proben für Untersuchungen mittels optischer Mikroskopie hergestellt. In der vorliegenden Dissertation wird sie zur Grundlagenforschung des thermischen Sol/Gel Übergangs und des thermischen Glasübergangs unter Nichtgleichgewichtsbedingungen benutzt. Sie besteht aus 48.3 Masseprozent Glyzerin, 43.5 Masseprozent Wasser, 7.2 Masseprozent Gelatine und einem Masseprozent Phenol. Laut Hersteller wurden die Polypeptide aus Fischkollagen extrahiert. Glyzerin wurde dem Gel vermutlich beigemischt, um Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken zu binden und damit dessen Verdampfen während des Mikroskopierens zu reduzieren. Die Stabilisierung der Wasserkonzentration gelingt in dieser Gelatine unter den gegebenen experimentellen Bedingungen während mehrerer Tage. Wegen der antibakteriellen Eigenschaften des Phenols wird KGG durch Bakterien nicht angegriffen. Das Phenol soll die Eigenschaften der KGG nur unwesentlich beeinflussen und wird im Folgenden wegen einer klareren Darstellung nicht mehr erwähnt.



### 5.2.2 Gelation der Kaisers Glyzeringelatine

Die Kaisers Glyzeringelatine (KGG) bildet bei Raumtemperatur einen durchsichtigen, amorphen und weichen Festkörper isotroper Symmetrie und ist somit laut Kapitel 2 unter normalen Bedingungen im Gelzustand. Sie zeigt also bei statischer Scherbelastung kein Fließen, sondern statische Schersteifigkeit. Im physikalisch vernetzten Gelzustand werden in Gelatinen nach gängigem Verständnis die Knotenpunkte durch Tripelhelizes und die Äste durch einzelne Polypeptidketten gebildet. Dabei liegen die Polypeptidketten zum Teil in helikaler Konformation und zum Teil in Knäuelkonformation vor [119, 120, 130]. Die in den Tripelhelizes eingebauten Teile der Polypeptidketten befinden sich notwendigerweise in helikaler Konformation. Der temperaturinduzierte Phasenübergang vom Gelzustand in den Solzustand und die begleitenden Konformationsänderungen der Polypeptidstränge in Verbindung mit der Auflösung der Netzwerkknoten werden trotz jahrzehntelanger Untersuchung widersprüchlich diskutiert [119, 120, 124-133].



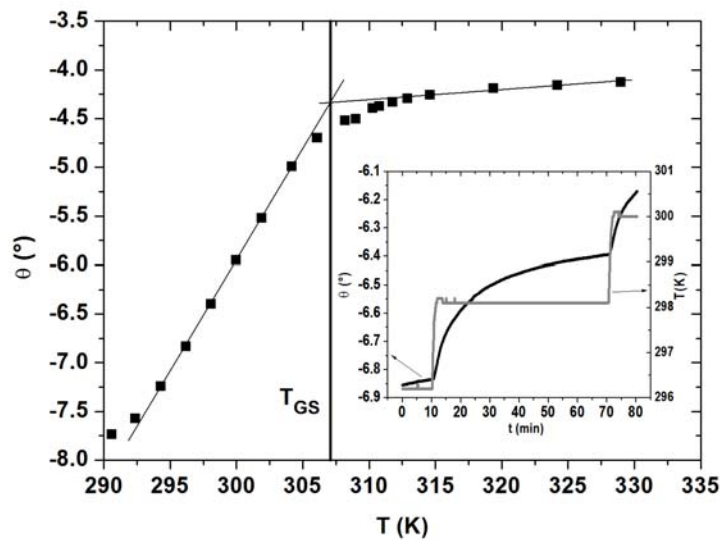
**Abb. 5.14.** Longitudinale Schallgeschwindigkeit  $v_L^{90A}$  und Brechungsindex  $n_D$  gegenüber der Temperatur der KGG im Bereich des Gel/Sol Übergangs von 308 K bis 313 K (Herstellerangabe).

Die mittels einer Nadel studierte mechanische Konsistenz der KGG bestätigt den vom Hersteller angegebenen Gel/Sol Übergangsbereich von 308 K bis 313 K: die Probe verliert in diesem Temperaturintervall beim Aufheizen ihre statische Schersteifigkeit. Für alle im Folgenden

dargestellten Experimente wurde peinlichst darauf geachtet, dass die Gelatine als geschlossenes System, das heißt ohne Lösungsmittelaustausch mit der Umgebung untersucht wurde. Insofern werden ausschließlich Temperatureffekte beobachtet. In Abbildung 5.14 sind der Brechungsindex  $n_D(T)$  und die longitudinale Hyperschallgeschwindigkeit  $v_L^{90A}(T)$  während der Gelation der KGG in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Im Gegensatz zur  $n_D(u)$ -Darstellung während der Polymerisation der Epoxide aus Abschnitt 5.1.1 scheinen die Konformationsänderungen der Gelatinemoleküle und der isostrukturelle Gel/Sol Übergang der KGG gar nicht an den Brechungsindex  $n_D(T)$  zu koppeln. Außerdem wird dieser isostrukturelle Übergang auch nicht in der Darstellung der longitudinalen Hyperschallgeschwindigkeit  $v_L^{90A}(T)$  aus Abbildung 5.14 ersichtlich. Aus der Hyperschalldämpfung (siehe Kurve der KGG-1 in Abbildung 5.17(b)) ergibt sich, dass der Gel/Sol Übergang aus dynamischer Sicht im fast motion regime gemessen wird. Folglich koppelt der Ordnungsparameter des Phasenübergangs, die kritische Netzwerk-knotendichte nicht an die longitudinale Deformation. Laut Kapitel 2 wäre die Eigenschaftsbestimmung der transversal polarisierten Schallmode natürlich hochinteressant weil die Anomalie des daraus bestimmten Schermoduls den Phasenübergang eindeutig identifizieren würde. Leider ist die opto-akustische Kopplung im Falle der KGG so gering, dass das transversale Phonon mittels Brillouin Spektroskopie nicht erfasst wird.

Da die Brillouin Streuung und die Refraktometrie offensichtlich keinen unmittelbaren Zugriff auf den Gel/Sol Übergang erlauben, haben wir zu dessen Nachweis auf eine alternative uns zugängliche Messmethode, die optische Polarimetrie zugegriffen. Da die in Netzwirknoten eingebauten Polypeptidbereiche in der Helixkonformation mit chiralen Eigenschaften vorliegen und diese sich am Gel/Sol Phasenübergang in Anzahl und Größe verringern, wird sich dies in der optischen Rotation niederschlagen [119, 125, 126, 130, 131]. Abbildung 5.15 bestätigt diese Aussage: der mittels Polarimetrie gemessene optische Rotationswinkel zeigt tatsächlich einen Steigungswechsel am Gel/Sol Übergang der KGG bei ungefähr 307 K. Dieses Experiment wurde mit Hilfe des automatisierten Polarimeters Sucromat der Firma Anton Paar OptoTec in Seelze unter der Anleitung von Dr. M. Ostermeyer durchgeführt. Die Wellenlänge des polarisierten Lichtes beträgt 589 nm. Die Temperatur des zylindrischen, fünf Zentimeter langen Probenhalters und der Probe werden über einen Badthermostaten gesteuert. Bei der hier benutzten Zeitdomänenmethode wird die Temperatur des Gels „sprungartig“ um zwei bis fünf Kelvin erhöht. Die Entwicklung des optischen Rotationswinkels  $\theta$  auf diese Temperaturänderung wird

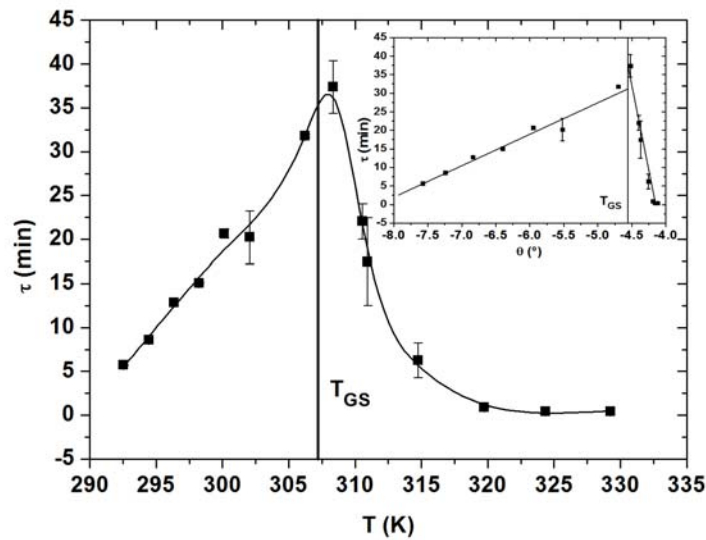
zeitlich aufgelöst, wie in der eingefügten Untergraphik der Abbildung 5.15 dargestellt ist. Die in Abbildung 5.15 abgebildeten Rotationswinkel  $\theta$  entsprechen jeweils den gemessenen Endwerten nach der zeitlichen Relaxation, wobei die Fehlerbalken geringer sind als die Dimensionen der Datenpunkte. Die zeitliche Relaxation des Rotationswinkels nach jeder Temperaturerhöhung der Probe wird durch das Debye-Modell beschrieben. Die so erhaltenen Relaxationszeiten  $\tau$  sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die statistischen Fehlerbalken sind wiederum kleiner als die Dimensionen der Datenpunkte. Für fünf Punkte werden größere Fehlerbalken angegeben, da Abweichungen zwischen der Messkurve und der Fitfunktion bestehen.



**Abb. 5.15.** Optischer Rotationswinkel  $\theta(T)$  in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich des Gel/Sol Übergangs des KGG. Eingefügte Untergraphik: Zeitliche Entwicklung des optischen Rotationswinkels  $\theta(t)$  (schwarze Kurve) nach einer sprunghaftigen Erhöhung der Temperatur von 296.2 K nach 298.1 K (graue Kurve).  $T_{GS} = 307$  K : Temperatur des Gel/Sol Übergangs.

Die Auflösung der physikalischen Netzwerkknoten beim Übergang vom Gel- in den Solzustand ist mit kürzeren Zeitkonstanten verbunden als die Netzwerkbildung beim Sol/Gel Übergang. Dies ergibt beispielsweise der Vergleich der zeitlichen Entwicklungen des optischen Rotationswinkels einer Gelatine/Wasser Probe während des Heiz- und des Kühlbaus mit einer konstanten Rate von 0.5 K/min [125]. Da die eben vorgestellten Messungen heizend durchgeführt wurden, wird der schnellere Auflösungsprozess der Tripelhelizes und die Änderungen

von – im Mittel – der Helixkonformation der Polypeptide zu ihrer Knäuel-Konformation beobachtet. Der neue Ansatz dieser polarimetrischen Messungen besteht darin, mit der Zeitdomänenmethode die strukturellen Änderungen in kleinen Temperaturschritten dicht am Phasenübergang aufzulösen, anstatt sie entweder mit einer konstanten Rate oder mit einem 30 K Temperatursprung zu untersuchen.



**Abb. 5.16.** Relaxationszeit  $\tau$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  im Bereich des Gel/Sol Übergangs des KGG. Eingefügte Untergraphik: Relaxationszeit  $\tau$  in Abhängigkeit des Rotationswinkels  $\theta$ .  $T_{GS} = 307\text{ K}$  : Temperatur des Gel/Sol Übergangs.

Da laut Untersuchung der mechanischen Konsistenz der KGG durch eine Nadel deren statische Schersteifigkeit ungefähr bei  $T_{GS} = 307\text{ K}$  verschwindet (siehe Abbildungen 5.15 und 5.16), stimmt  $T_{GS}$  mit der Perkolationsschwelle des molekularen Netzwerkes überein. Laut Abbildung 5.15 nimmt der optische Rotationswinkel  $\theta(T < T_{GS})$  praktisch linear mit Annäherung an den Phasenübergang von tiefen Temperaturen her ab. Erstaunlicherweise ist mit dieser Verringerung der Chiralität ein fast linearer Anstieg der Relaxationszeit verknüpft. Da sowohl der Rotationswinkel als auch die Relaxationszeit kein kritisches Verhalten am Perkolationübergang zeigen, koppelt keine der beiden Größen direkt an diesen Phasenübergang zweiter Ordnung. Oberhalb von  $T_{GS}$  nehmen sowohl der Rotationswinkel  $\theta(T)$  als die Relaxationszeit  $\tau(T)$  in nichtlinearer Weise ab. Die eingefügte Untergraphik der Abbildung 5.16 verdeutlicht, dass die Relaxationszeit sowohl dicht unterhalb, als auch dicht oberhalb der Perkolationstemperatur linear

vom Rotationswinkel abhängt. Wie empfindlich  $\tau(\theta)$  auf die Perkolation reagiert, zeigt der Steigungswechsel von  $\tau(\theta)$  bei  $T_{GS}$ .

Die derzeitige Datenlage erlaubt erst ein vorläufiges Bild der Strukturentwicklung der Gelatine und der damit verknüpften Relaxationszeiten am Gel/Sol Übergang. Aus dem komplexen Temperaturverhalten der Relaxationszeit  $\tau(T)$  ergibt sich, dass thermische Aktivierung nicht alleine für die Strukturbildung verantwortlich ist.

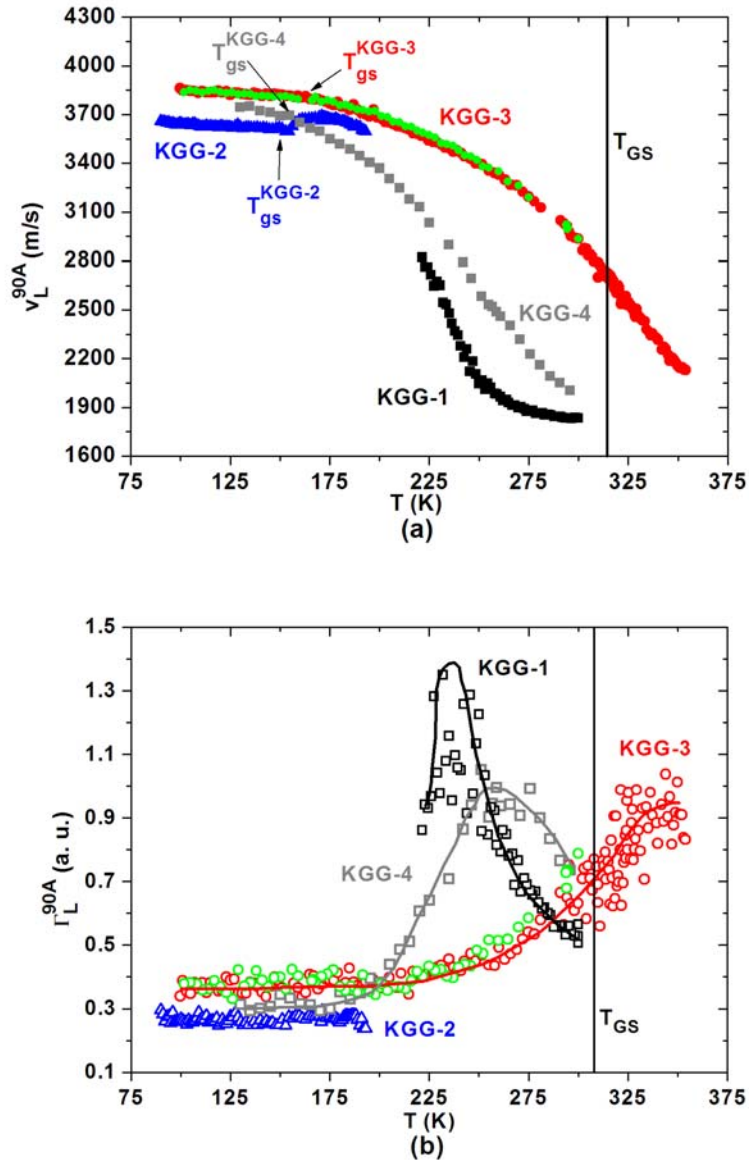
Zwei sicherlich stark korrelierte Anteile tragen zur abnehmenden Chiralität bei steigender Temperatur im Gelzustand bei: einerseits die Auflösung der Tripelhelizes und andererseits Konformationsänderungen der einzelnen Polypeptide von helikal zu knäuelartig [119, 125, 126, 130, 131]. Die steigenden Zeitkonstanten bei Annäherung an  $T_{GS}$  im Gelzustand sind erstaunlich [60]. Die Stabilität der Helixkonformation verschwindet offensichtlich am Perkolationsübergang. Oberhalb der Perkolationstemperatur scheint insgesamt die thermische Aktivierung zu dominieren, so dass innerhalb von fünf Kelvin die Zahl der Tripelhelizes rasch sinkt. Zehn Kelvin oberhalb des Übergangs scheinen die Polypeptide hauptsächlich im Knäuelzustand vorzuliegen.

### 5.2.3 Tieftemperaturübergänge der Kaisers Glyzeringelatine

Aus den oben diskutierten erheblichen Zeitkonstanten während der Netzbildung der KGG ergibt sich, dass je nach Abkühlverfahren vom Sol ins Gel andere Zustände des Polypeptidnetzwerkes erreicht werden [60]. Bei vergleichsweise langsamem Abkühlen wird eine dichtere Netzwerkstruktur erwartet. Die unten beschriebene Vielfalt an Tieftemperaturzuständen beruht allerdings nicht alleine auf dem Netzwerkzustand der Gelatine. Brillouin Spektroskopie, unterstützt durch optische Abbildungsverfahren beweist, dass dem Lösungsmittel Glyzerin/Wasser auch eine wesentliche Rolle bei der Strukturbildung zukommt. Wie Abbildung 5.14 kundgibt, koppelt die mittels Brillouin Spektroskopie ermittelte longitudinale Hyperschallgeschwindigkeit der KGG überhaupt nicht an die Netzbildung. Folglich spiegelt das Temperaturverhalten der longitudinalen Schallgeschwindigkeit höchstens indirekt den Zustand des Gelatinenetzwerkes wider.

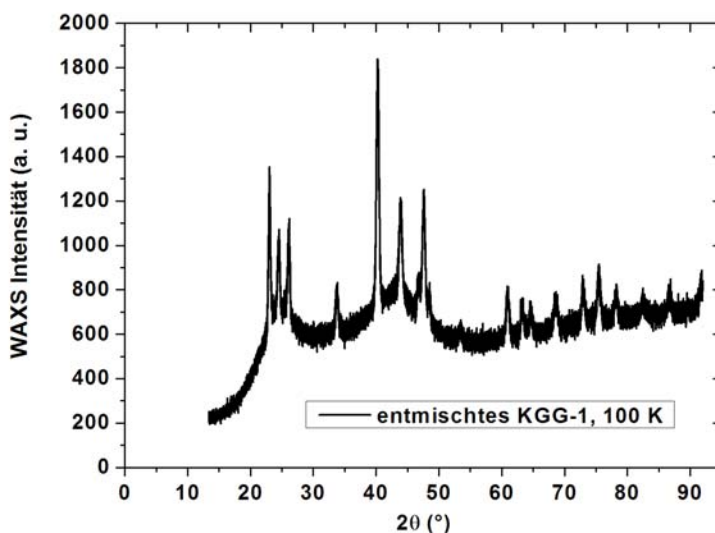
Eine KGG Probe, die während Monaten bei 298 K lagerte, wird als KGG-1 bezeichnet. Das in Abbildung 5.17 dargestellte Ansteigen der Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungskurve der KGG-1 bei fallender Temperatur verdeutlicht, dass sich die Probe bei Raumtemperatur dicht

am fast motion regime (siehe Abschnitt 3.4.2) befindet. Bei einer mittleren Kühlrate von  $-0.25 \text{ K/min}$  wird das Hyperschalldämpfungsmaximum und damit der dynamische Glasübergang bei etwa 240 K beobachtet.



**Abb. 5.17.** (a) Longitudinale Schallgeschwindigkeit  $v_L^{90A}(T)$  (gefüllte Symbole) und (b) longitudinale Schalldämpfung  $\Gamma_L^{90A}(T)$  (offene Symbole) in Abhängigkeit der Temperatur für vier KGG Proben unterschiedlicher thermischer Vorgeschichte. Alle Messungen kühlend durchgeführt außer einer heizend aufgenommenen für die KGG-3 (rote Kreise).  $T_{GS} = 307 \text{ K}$ : Temperatur des Gel/Sol Übergangs.

Die Transparenz der KGG-1 geht unerwarteterweise bei ungefähr 220 K verloren; die Probe wird im gesamten Volumen opak. Zur Veranschaulichung dieser Opazität wird auf Abbildung 5.19(d) hingewiesen. Offensichtlich gründet die Opazität auf einer starken optischen Mie-Streuung an optischen Heterogenitäten auf der Längenskala von ungefähr 50 bis 500 nm. Während des anschließenden Aufheizens verschwindet die Opazität weitgehend zwischen 260 und 265 K. Da die Schmelztemperatur von Eiskristalliten in diesem Bereich liegt, könnten die optischen Heterogenitäten durch in einer Glycerin/Gelatine Matrix eingebetteten Eiskristallite verursacht werden. Wegen der Hygroskopie des Glycerins friert vermutlich nur ein Teil des Wassers als Kristallite aus, so dass sich zusätzlich Wasser in der amorphen Matrix befindet. Nach mehrstündigem Lagern der Probe bei Raumtemperatur verschwindet die leichte verbliebene Opazität gänzlich. Möglicherweise beruhte die leichte Undurchsichtigkeit auf Wassertröpfchen die in der Matrix liegen, nachdem die Eiskristallite geschmolzen sind. Transportprozesse, angetrieben durch die abweichenden chemischen Potenziale führen zur zunehmenden optischen Homogenität des Gels.



**Abb. 5.18.** Weitwinkelröntgenstreuung an der entmischten KGG-1 bei 100 K.

Die in Abbildung 5.18 gezeigte Weitwinkelröntgenstreuung bestätigt die Koexistenz einer amorphen und einer kristallinen Phase in der entmischten KGG-1 Probe bei 100 K. Die scharfen Röntgenpeaks können alle der üblichen hexagonalen Symmetrie des Eises zugeordnet werden [143], welche auch bei tiefen Temperaturen in einer Wasser/Gelatine Probe mit ähnlichem



Gelatineanteil beobachtet wurde [144]. Die Doppelhöckerstruktur des amorphen Halos gibt die Positionsnahordnung des amorphen Probenanteiles wieder. Die in dieser opaken Probe beobachtete Spannungsrissbildung belegt, dass sich die amorphe Matrix bei 100 K im Glaszustand befindet. Zusammenfassend besteht die opake Probe aus Eiskristalliten, die sich je nach Temperatur in einer glasigen oder einer flüssigen amorphen Matrix aus Glycerin, Gelatine und vermutlich einem Teil der Wassermoleküle befinden.

**Tabelle 5.3.** Thermische Vorgeschichte der KGG Proben vor den optischen und/oder brillouinspektroskopischen Untersuchungen.

Probe	Thermische Vorgeschichte
<i>KGG-1</i>	Lagern der KGG während mindestens drei Monaten bei 298 K.
<i>KGG-2</i>	<i>KGG-1</i> abgeschreckt in flüssigem Stickstoff auf 77 K.
<i>KGG-3</i>	<i>KGG-1</i> aufgeheizt in den Solzustand, dann abgekühlt von 323 K bis ca. 250 K mit -20 K/min und schließlich aufgeheizt bis 300 K.
<i>KGG-4</i>	<i>KGG-1</i> aufgeheizt in den Solzustand, dann abgekühlt von 323 K bis ca. 250 K mit -5 K/min und schließlich aufgeheizt bis 300 K.
<i>KGG-5</i>	<i>KGG-3</i> abgekühlt von 298 K mit einer Rate von -5 K/min.

Die Frage, ob das KGG-1 Gel hinreichend schnell unterkühlt werden kann um die Entmischung von Wasser zu unterbinden und einen optisch homogenen Glaszustand zu erhalten, kann positiv beantwortet werden. Eine hohe Kühlrate wurde durch Tauchen der KGG-1 in ein Bad aus flüssigem Stickstoff erreicht. Da die Probe außer ein paar Rissen transparent blieb, konnte heizend ab 90 K Brillouin Spektroskopie an ihr durchgeführt werden. Laut Abbildung 5.17 findet in dieser KGG-2 genannten Probe bei ungefähr  $T_{\text{gs}}^{\text{KGG-2}} = 150 \text{ K}$  der statische Glasübergang statt. Oberhalb von  $T_{\text{gs}}^{\text{KGG-2}}$  finden Strukturrelaxationen in der Probe statt, welche die Schallgeschwindigkeit zu höheren Werten treiben. Da bei Abnahme der Risse das transparente Probenvolumen zunimmt, findet zunächst keine partielle Rekristallisation statt. Tatsächlich findet die zur Opazität führenden Entmischung und Kristallisation des Eises ungefähr 40 K höher, bei 194 K im gesamten Probenvolumen statt. Dementsprechend könnte der partiell entmischte, opake Zustand der KGG deren stabilen Zustand bei tiefen Temperaturen entsprechen. Beim Aufheizen verhält sich das KGG-2 wie die oben beschriebene entmischte KGG-1 Probe. Bemerkenswert ist inwiefern die Tieftemperaturzustände, inklusive dem teilkristallinen Zustand eher vom Lösungsmittel Glycerin/Wasser als vom Gelatinenetzwerk beeinflusst werden.

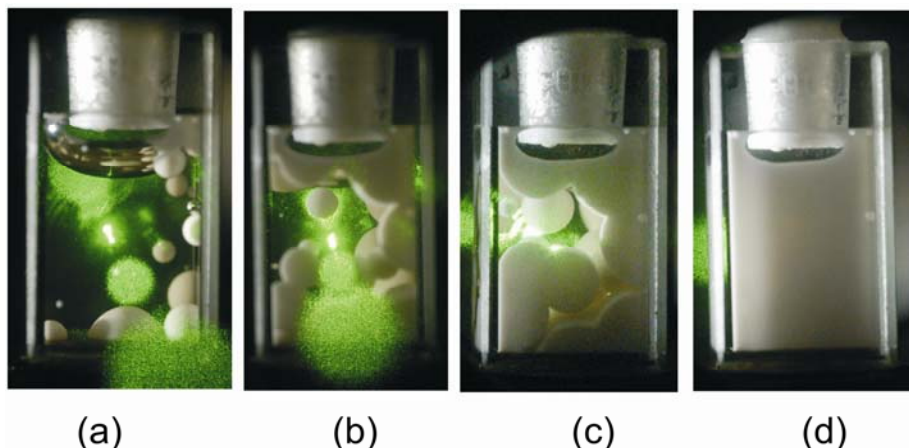


Zum besseren Verständnis der Vielfalt von Tieftemperaturzuständen der KGG und der Rolle des Gelatinenetzwerkes und der Lösungsmittelmischung Glycerin/Wasser auf die Übergänge wird die KGG weiteren thermischen Behandlungen unterzogen. Die in Tabelle 5.3 beschriebene thermische Behandlung der KGG-3 führt sicherlich zu einem perkolierten, aber weniger dicht vernetzten Gelatinenetzwerk als die monatelange Raumtemperaturlagerung der KGG-1. Brillouinspektroskopisch wurde diese Probe nach der in Tabelle 5.3 beschriebenen thermischen Behandlung erst kühlend bis 100 K mit einer mittleren Rate von  $-0.4 \text{ K/min}$  untersucht, danach heizend bis 350 K mit  $0.09 \text{ K/min}$  wie aus Abbildung 5.17 ersichtlich ist. Überraschenderweise stimmen bei Raumtemperatur die Hyperschalleigenschaften der monatelang gelagerten KGG-1 und der KGG-3 keineswegs überein; im Gegensatz zum gelagerten Gel befindet sich KGG-3 bei Raumtemperatur im Dispersionsgebiet auf der Seite des slow motion regimes (siehe Abschnitt 3.4.2), das bei ungefähr 200 K erreicht wird. Die Dämpfungskurve offenbart, dass die dynamische Glasübergangstemperatur des KGG-3 mehr als 100 K höher liegt als jene der KGG-1! Demzufolge unterscheidet sich die Strukturdynamik beider Proben beträchtlich. Bezüglich des Gel/Sol Übergangs besteht auch für KGG-3 die Tatsache, dass die longitudinale Hyperschallgeschwindigkeit nicht daran koppelt. Erstaunlicherweise koinzidieren die Schalleigenschaften der KGG-1 und KGG-3 auch nicht im Solzustand, obwohl sie global dieselbe Zusammensetzung besitzen!

Zu beachten ist ferner die optische Homogenität der KGG-3 bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von 100 K. Diese Probe entmischt trotz der erheblichen Messdauer von über zwei Tagen weder beim Kühlen, noch beim Heizen. Hingegen findet in der homogenen Probe bei  $T_{\text{gs}}^{\text{KGG-3}} = 165 \text{ K}$  einen statischen Glasübergang statt, charakterisiert durch ein knickartiges Abbiegen der  $v_{\text{L}}^{90\text{A}}(T)$ -Kurve. Zumindest die akustischen Eigenschaften der KGG-3 sind während des Temperaturzyklus reversibel was auf die Langlebigkeit dieses Nichtgleichgewichtszustandes der KGG hindeutet. Ein Vergleich bei tiefen Temperaturen zeigt, dass die Absolutwerte der Schallgeschwindigkeit der homogenen KGG-2 und KGG-3 Glaszustände unterschiedlich sind. Aufschlussreich ist weiterhin, dass die statische Glasübergangstemperatur der langsam abgekühlten KGG-3 ungefähr 15 K oberhalb jener der gequenchten KGG-2 liegt. Dies widerspricht allen Erwartungen, die alleine Temperaturraten berücksichtigen. Da beide Proben global dieselbe Zusammensetzung an Gelatine, Glycerin und Wasser besitzen, müssen sie sich durch

ihre lokalen Morphologien unterscheiden. Diese können durch verschiedene Verteilungen der Komponenten der KGG und durch Bildung verschiedenartiger molekularer Strukturen im Gelatinenetzwerk und im Lösungsmittel [89, 145, 146] hervorgerufen werden.

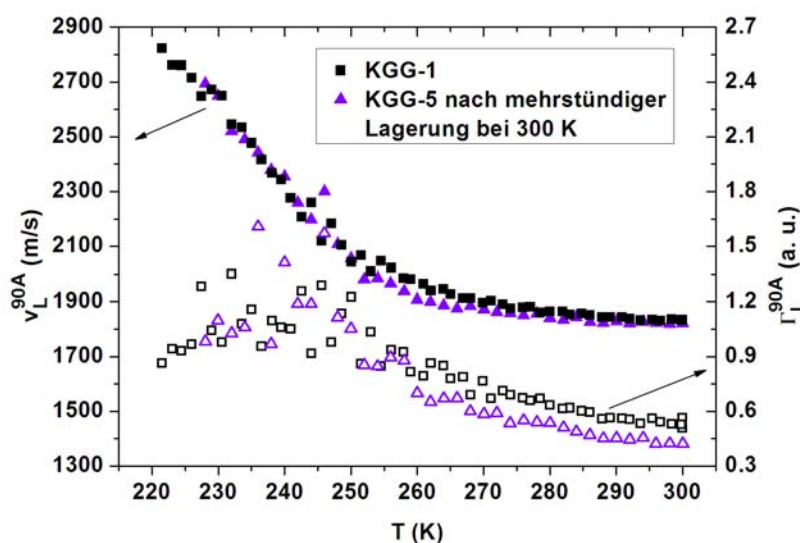
Eine weitere thermische Behandlung der KGG, die sich etwas dichter am thermischen Gleichgewicht als jene der KGG-3 abspielt, führt zur KGG-4 bezeichneten Probe (siehe Tabelle 5.3). Bei Raumtemperatur befindet sich KGG-4 in einem statisch schersteifen Gelzustand (Nadeltest), dessen akustische Eigenschaften zwischen jenen der monatelang gelagerten KGG-1 und der KGG-3 liegen. Das gleiche trifft für die Temperatur des dynamischen Glasübergangs, die bei ca. 260 K liegt zu. Diese Probe entmischt bis zur tiefsten untersuchten Temperatur von 130 K nicht. Ihre statische Glasübergangstemperatur beträgt in etwa  $T_{\text{gs}}^{\text{KGG-4}} = 155 \text{ K}$  und liegt zwischen jenen von KGG-2 und KGG-3. Sonach scheinen die unterschiedlichen molekularen Verteilungen und/oder Strukturen der KGG halbwegs systematisch im Rahmen der eben beschriebenen thermischen Behandlungen beeinflusst werden zu können.



**Abb. 5.19.** Komplexer Entmischungs- und Strukturbildungsprozess der KGG-3 unterhalb von 230 K bei Kühlen mit einer Rate von -5 K/min. Ein grüner Laserstrahl beleuchtet die Küvette von hinten.

Die Grenzen dieser Annahme werden einem bei einem derart komplexen Gel schnell aufgezeigt. Es liegt im Erwartungsbereich, dass sich die statische Glasübergangstemperatur des KGG-3 Gels zu höheren Temperaturen hin verschiebt wenn es schneller, mit -5 K/min abgekühlt wird. Dies wird allerdings nicht für diese als KGG-5 bezeichnete Probe beobachtet! Hingegen findet die in Abbildung 5.19 dokumentierte untypische Art von Entmischung statt. Unterhalb von 230 K wachsen weiße Strukturen mit sphärischem Habitus vom Küvettenrand aus auf die

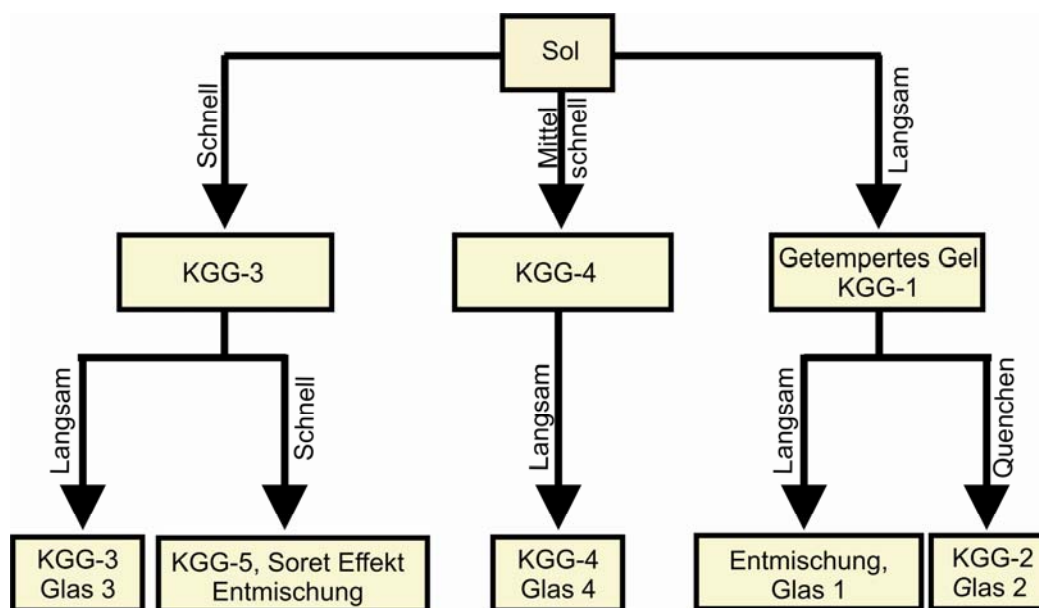
Probenmitte zu. An den Rändern dieser Strukturen entstehen und wachsen weitere weißliche Bälle, bis der gesamte Küvetteninhalt opak ist. Im Gegensatz zu diesem Experiment finden die oben beschriebenen Entmischungen immer fast gleichzeitig im gesamten Probenvolumen statt. Die Ursache für die Ausbildung der hier beobachteten ballartigen Überstrukturen liegt vermutlich im erheblichen Temperaturgradienten, der im Probenvolumen wegen der großen Kühlrate entsteht. Wegen der Wärmeleitung unterliegen gerade die Probenschichten am Küvettenrand zuerst den Temperaturgradienten. Gemäß der Thermodiffusion, auch Soret Effekt [147, 148] genannt können Temperaturgradienten zu konvektivem Massetransport und damit zu Konzentrationsgradienten in mehrkomponentigen Flüssigkeiten führen. Diese Konzentrationsgradienten scheinen im Falle der Kaisers Glyzeringelatine die Entmischung von Wassermolekülen zu unterstützen, die unterhalb von 230 K zu Eis gefrieren.



**Abb. 5.20.** Vergleich der Hyperschalleigenschaften der KGG-1 und der über mehrere Stunden bei Raumtemperatur gelagerten KGG-5.

Vom optischen Erscheinungsbild und vom Verschwinden der Opazität her unterscheiden sich die gänzlich entmischten Zustände der KGG-1, KGG-2 und KGG-5 nicht. Wie die Abbildung 5.20 bestätigt, sind zusätzlich die Hyperschalleigenschaften der KGG-1 und KGG-5 erstaunlich ähnlich. Für diesen Vergleich wurde das nach mehrstündiger Raumtemperaturlagerung wieder durchsichtige KGG-5 brillouinspektroskopisch langsam kühlend gemessen. Erstaunlicherweise können vom Standpunkt des thermodynamischen Gleich-

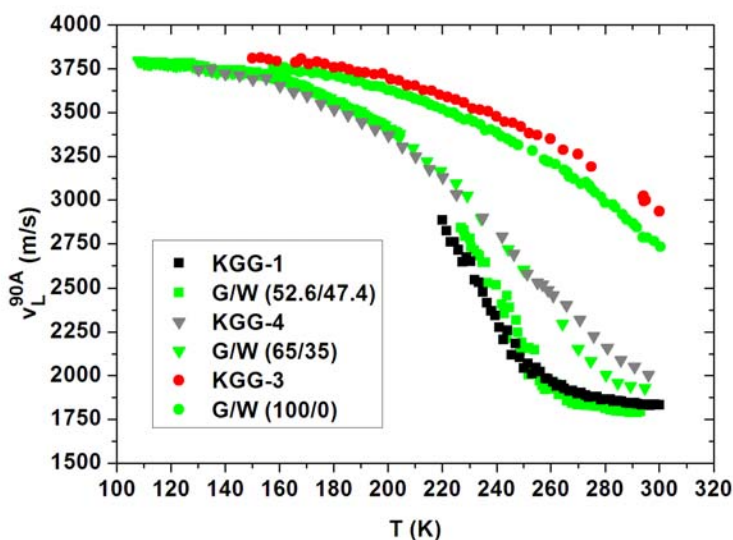
gewichtetes her sehr unterschiedliche Wege, nämlich die monatelange Lagerung bei Raumtemperatur (KGG-1) und ein hochgradiger Nichtgleichgewichtsprozess (KGG-5) zu ähnlichen Zuständen der Glycerin/Wasser Matrix führen! Der Zustand des Gelatinenetzwerkes wird aus dieser Schlussfolgerung absichtlich ausgeschlossen, da der Hyperschall nicht direkt an das Netzwerk koppelt. Wie in Kapitel 2 angeführt, besitzt die Darstellung der freien Energie für die KGG also tatsächlich viele relative Minima. Insofern die Akustik alleine eine Beurteilung zulässt, wird das tiefe Minimum des KGG-1 Zustandes entweder nach Monaten durch eine Prozess nahe am Gleichgewicht, oder innerhalb weniger Stunden durch einen sich fern vom thermischen Gleichgewicht abspielenden Prozess erreicht.



**Abb. 5.21.** Zusammenfassung der verschiedenen Gelzustände und Tieftemperaturzustände der Kaisers Glyzeringelatine aus akustischer Sicht.

Abbildung 5.21 fasst die akustisch und optisch beobachtete Vielfalt an Gel- und Tieftemperaturzuständen schematisch zusammen. Je nachdem, auf welchem thermischen Weg das Sol in den Gelzustand überführt wird, werden unterschiedliche, perkolierte Gelzustände erreicht. Die Tieftemperaturübergänge hängen auch entscheidend von der Kühlrate ab: drei homogene Glaszustände und zwei entmischte, partiell kristallisierte Zustände werden beobachtet. Es ist offensichtlich, dass diese Vielfalt nicht alleine auf unterschiedlichen Gelatinenetzwerkstrukturen, sondern auch auf verschiedenartigen Strukturen des Lösungsmittels Glycerin/Wasser beruht. Zur Verdeutlichung der Rolle des Lösungsmittels wurden mehrere reine Glycerin/Wasser Mischungen untersucht. Die beiden Flüssigkeiten Wasser und Glycerin bilden

bei Raumtemperatur Wasserstoffbrückenbindungen aus [61, 62, 89]. In homogenen Glycerin/Wasser Mischungen entsprechen dem globalen Energieminimum je nach Konzentrationsverhältnis wasserstoffbrückengebundene Assoziate oder Netzwerke unterschiedlicher Struktur. Diese Assoziat- oder Netzwerkbildung wird für das sehr stark temperatur- und konzentrationsabhängige Hyperschallverhalten von Glycerin/Wasser Mischungen verantwortlich gemacht (siehe Abbildung 5.22). Die ab 40 Masseprozent Wasser erwartete Entmischung von Eiskristalliten [145, 146] wurde bestätigt und führt zum Abbruch der Schalluntersuchung bei 230 K für die Glycerin/Wasser Mischung des Masseverhältnisses G/W (52.6/47.4). Die verwandte reversible Assoziat- und Netzwerkbildung von DETA und Wasser wird im Anhang ausführlich diskutiert.



**Abb. 5.22.** Vergleich der Schallgeschwindigkeiten mehrerer Glycerin/Wasser Mischungen G/W (Massenverhältnis) mit verschiedenen KGG Gelen.

Vom Standpunkt der Zusammensetzung her unterscheiden sich die Glycerin/Wasser Mischung G/W (52.6/47.4) und die KGG bloß durch die zusätzlichen sieben Masseprozent Gelatine in der KGG. Der Temperaturverlauf der Schallgeschwindigkeit von G/W (52.6/47.4) und die Entmischungstemperatur unter Bildung von Eiskristallen stimmen erstaunlich genau mit jener des monatelang bei Raumtemperatur gelagerten Gels KGG-1 überein. Bei Raumtemperatur befindet sich jedoch die erste Probe im flüssigen und die zweite im Gelzustand! Wie oben

beschrieben, werden die Hyperschalleigenschaften der KGG-1 in der Tat mehr vom Lösungsmittel als von der Struktur des Gelatinenetzwerkes bestimmt.

Es sei darauf hingewiesen, dass die hydrophilen Seitengruppen der Polypeptidmoleküle vermutlich Wasser über Wasserstoffbrücken binden [117, 118, 129]. Des Weiteren scheint die Tripelhelixstruktur unter anderem durch Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert zu werden. Demgemäß besteht eine Konkurrenzsituation zwischen den beiden hydrophilen Komponenten Glycerin und Gelatine bezüglich des Wassers. Die vielen relativen Minima der Energielandschaft des KGG beruhen zumindest teilweise auf dieser Konkurrenzsituation. Daraus resultiert die Langlebigkeit des KGG-3 Zustandes und das langwierige Annähern an den stabilen Zustand des Gels mittels eines Prozesses dicht am thermischen Gleichgewicht. Die akustischen Messungen zur durch den Soret Effekt entmischten KGG-5 lassen sich auch in diesem Kontext interpretieren. Alleine aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen ergibt sich, dass die Wassermoleküle der Wassertröpfchen mehrheitlich zuerst auf Glycerinmoleküle stoßen und mit diesen wasserstoffbrückengebundene Assoziate bilden. Anscheinend scheinen bei Raumtemperatur diese Verteilung der Komponenten und diese Strukturen ein energetisch stabiler Zustand der KGG zu bilden.

Wie die Abbildung 5.22 belegt, ähneln die Schallgeschwindigkeitskurven der KGG-3 und KGG-4 in erstaunlicher Weise jenen von reinem Glycerin, beziehungsweise der Mischung G/W (65/35). Das Verhalten der KGG-3 deutet darauf hin, dass für diese Probe die hydrodynamischen Schallmoden durchs Glycerin dominiert werden. Am wahrscheinlichsten erscheint zurzeit die Erklärung, die auf der Anwesenheit von perkolierten Bereichen aus reinem Glycerin mit Minimaldimensionen von 376 nm, das heißt der akustischen Phononenwellenlänge gründet. Innerhalb dieses Glycerinnetzwerkes befindet sich die Wasser/Gelatine Mischung, deren Schallgeschwindigkeit vermutlich dicht an jener des Glycerins liegt. Da Wasser bei Raumtemperatur keine akustische Relaxation bei GHz-Frequenzen besitzt (allerdings eine dielektrisch sichtbare Relaxation [145]), wird sowieso keine akustische Relaxation von wasserangereicherten Bereichen der inhomogenen Probe erwartet. Die thermische Behandlung der KGG-4 befindet sich vom Standpunkt des thermodynamischen Gleichgewichts her zwischen denen der KGG-1 und KGG-3. Bei aller angemessenen Vorsicht erscheint es nachvollziehbar, dass die Verteilung der Komponenten und die Strukturbildung dieser Probe zwischen den beiden anderen liegen. Die recht gute Übereinstimmung der Hyperschalleigenschaften mit jenen der G/W (65/35) Probe kann noch nicht eingeordnet werden.

Die hohe Empfindlichkeit der KGG auf die thermische Behandlung bezeugt, inwiefern die Gleichgewichtsverteilung von Wasser bezüglich der Gelatine und des Glyzerins und die Art der reversiblen Strukturbildung in diesem Gel leicht frustriert werden können. Im Anhang wird eine ähnliche Thematik untersucht, wobei das Mischungsverhalten und das langsame Erreichen eines homogenen, energetisch stabilen Zustandes der wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten DETA und Wasser im Zentrum der Diskussion stehen. Schließlich wird im anschließenden Kapitel 6 mit der makroskopischen Interphasenbildung der geschichteten Epoxidedukte ein weiteres Beispiel für Strukturbildung, die stark von Transportprozessen abhängt, erläutert.





## Kapitel 6

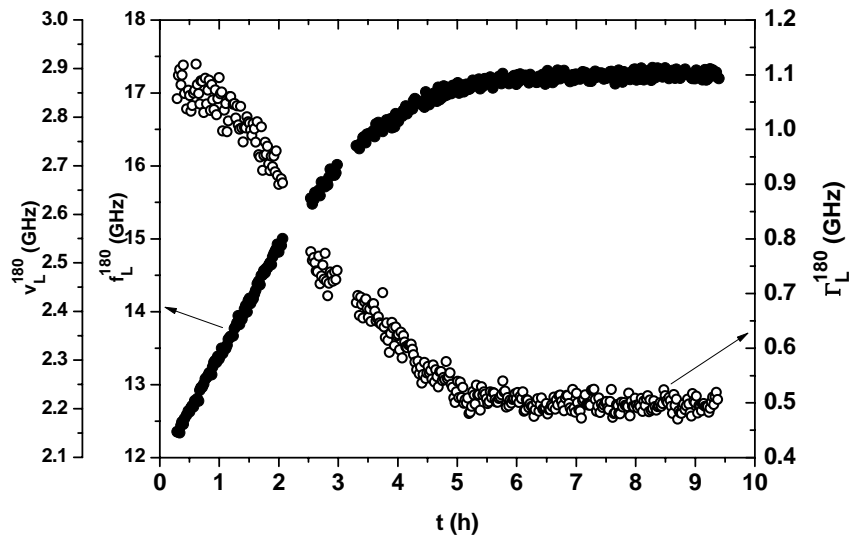
# Makroskopische Interphasenbildung, Transportprozesse und isostrukturelle Phasenübergänge in geschichteten Epoxidedukten

Wie schon in Unterkapitel 4.6 diskutiert wurde, können Experimente, die den Grenzflächenbereich zwischen planar geschichteten Edukten untersuchen ausgesprochen spannende und vielseitige Erkenntnisse liefern. Während sich Abschnitt 4.6 in erster Linie auf mit Aluminiumoxid Nanoteilchen gefülltem DGEBA, überschichtet mit DETA bezieht, wendet sich dieses Kapitel ausschließlich an DETA-überschichtetes reines DGEBA. Ziel dieser Experimente ist es, genauere Informationen über Transportprozesse, die zur Strukturbildung führen zu erhalten. Ein weiteres Interesse dieser Untersuchungen betrifft die Entstehung und Vernichtung von strukturellen Inhomogenitäten, die als Folge der grenzflächeninduzierten Polymerisation gebildet werden. Die hier zur Diskussion stehenden inhomogenen Phasen können auch unter dem Gesichtswinkel räumlicher und sich langsam zeitlich verändernder Ordnungsparameter betrachtet werden. In diesem Kontext sei daran erinnert, dass die Bildung von chemischen Netzwerkknotten während der Polymerisation in erster Linie Ursache der Strukturbildung in Epoxiden, inklusive des Sol/Gel Übergangs und Glasübergangs ist.

Wie in Abschnitt 4.6 werden alle Studien mit der neu eingeführten Raster Brillouin Mikroskopie durchgeführt. Es versteht sich von selbst, dass jene Ergebnisse als besonders wertvoll eingestuft werden, die auf den so genannten gut gemischten Probenansatz gleicher Zusammensetzung zumindest partiell übertragbar sind. In diesem Sinne besteht der unmittelbare Zugang zu diesem Kapitel darin, die räumlich-zeitliche Entwicklung von zwei stark unterschiedlichen Mischungszuständen der Edukte DGEBA DER 331/DETA (100/61) akustisch zu untersuchen bei  $(295 \pm 0.5) \text{ K}$ .

Die eben erwähnten strukturellen Inhomogenitäten scheinen auch bei gut gemischten Epoxidproben aufzutreten [17, 18, 36-41]. Allerdings scheint deren Genese in vielen Fällen wenig verstanden. Die im Abschlussbericht des DFG-geförderten Projektes [149] erwähnten zwei

thermischen Glasübergänge im nachvernetzten Referenzepoxid (100/14) unterstützt die These der Existenz inhomogener Netzwerkbereiche im Falle der benutzten Epoxiedukte. Wie im Abschnitt 4.3.2 angedeutet, könnten diese Inhomogenitäten auf die schlechte molekulare Mischbarkeit der Edukte zurückzuführen sein [17]. Als Konsequenz werden im Rahmen des folgenden Schichtungsexperimentes gezielte Untersuchungen der geringen Mischbarkeit der Edukte und des Einflusses der gebildeten Strukturen, im Sinne von Barrieren für die Transportprozesse durchgeführt.



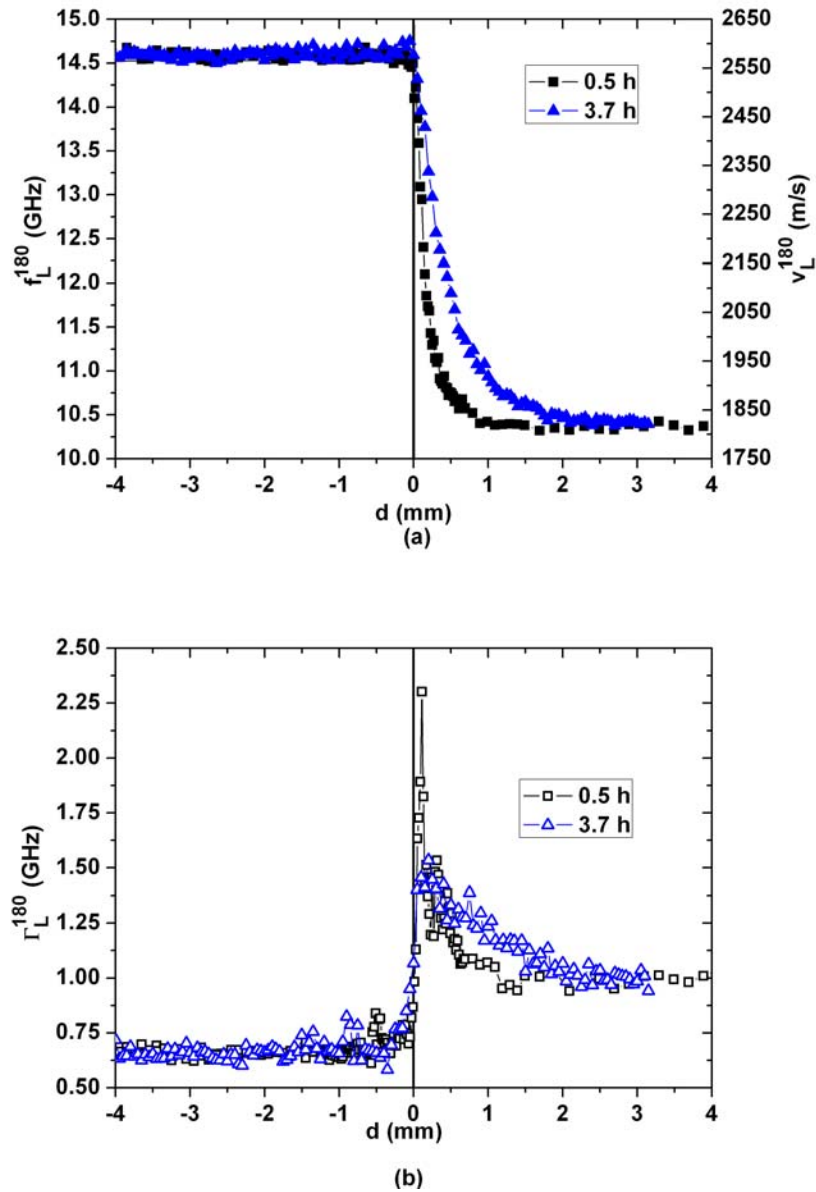
**Abb. 6.1.** Zeitliche Entwicklung der Schallfrequenz  $f_L^{180}(t)$  / Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}(t)$  (gefüllte Kreise) und der Schalldämpfung  $\Gamma_L^{180}(t)$  (offene Kreise) für das gut gemischte Epoxid (100/61) während der Polymerisation bei  $(295 \pm 0.5)$  K.

Zur besseren Einordnung der Ergebnisse der geschichteten Probe wird zunächst das akustische Verhalten einer gut gemischten Probe der gleichen globalen Zusammensetzung, des Masseverhältnisses (100/61), vorgestellt. Laut Abbildung 6.1 liegt die Schallgeschwindigkeit dieser Probe sofort nach dem Mischen erwartungsgemäß zwischen jenen des DETAs ( $v_{L\text{DETA}}^{180} = 1810$  m/s) und des DGEBA's DER 331 ( $v_{L\text{DGEBA}}^{180} = 2565$  m/s). Der Anstieg der Schallgeschwindigkeit bei gleichzeitigem Abfall der Dämpfung zeigt, dass sich die Struktur-dynamik der Probe während der Vernetzung im Hyperschalldämpfungsgebiet auf der Seite des slow motion regimes befindet [16]. Im Laufe der irreversiblen Netzworkebildung nimmt die Hauptstrukturrelaxationszeit stetig ab. Da sich die akustischen Eigenschaften nach fünf Stunden

nicht mehr wesentlich ändern, ist die Reaktion nach dieser Zeit weitgehend abgeschlossen. Bei Vernachlässigung der geringfügigen Unterschiede beider Harzsorten DER 331 und DER 332, stimmen die mittels Refraktometrie (siehe Abschnitt 5.1, DGEBA DER 332) und Brillouin Spektroskopie benötigten Zeitintervalle von fünf Stunden bis zum Erreichen der Sättigung wegen Verbrauchs aller Oxirangruppen gut überein.

Die Probenpräparation der geschichteten Probe mit dem Masseverhältnis von DGEBA zu DETA von (100/61) ist in Kapitel 4.6 dokumentiert. Im Gegensatz zur guten Mischbarkeit von DETA und Wasser (siehe Anhang) ist jene von DGEBA und DETA so gering, dass sich zwischen beiden Phasen ein während Stunden stabiler Meniskus ausbildet. Innerhalb der 43 h, die sich dem Zeitpunkt der Schichtung anschlossen wurden insgesamt 24 Raster Brillouin Mikroskopie Profile bei  $(295 \pm 0.5)$  K aufgenommen. Dies führte zu einer Datenmenge von über 5000 Brillouinspektren. Da die Messzeit jedes einzelnen Profils mindestens 15 Minuten betrug, wird jedem Schalleigenschaftsprofil zur eindeutigen Bezeichnung eine charakteristische Zeit zugeordnet. Als Nullpunkt der Zeitachse gilt der Zeitpunkt des vorsichtigen Überschichtens des DGEBA mit DETA. Die Zeitmarkierung eines Profils entspricht jeweils dem Zeitpunkt, wenn das Streuvolumen die Position  $d = 0$  mm, das heißt die Lage der ursprünglichen Phasengrenze zwischen den beiden Edukten abtastet. Entsprechend den Überlegungen aus Abschnitt 4.6 wurde zur Abschätzung der Schallgeschwindigkeiten der Einfachheit halber der arithmetische Mittelwert der Brechungsindizes von DGEBA und DETA  $n_D = 1.525$  benutzt. Der Fehler der Schallgeschwindigkeiten liegt dadurch im unteren Prozentbereich.

In Abbildung 6.2 ist die zeitliche Entwicklung der Hyperschalleigenschaften in der Nähe der ursprünglichen Grenzfläche während der ersten vier Stunden dargestellt. Die beiden Profile konnten auch am Meniskus aufgenommen werden da dieser ziemlich flach verläuft. Im Vergleich zum gut gemischten Epoxid (100/61), dessen Polymerisation nach fünf Stunden abgeschlossen ist und zu maximalen Schallgeschwindigkeiten von 2900 m/s führt, treten kaum Veränderungen der akustischen Eigenschaften in der geschichteten Probe im Grenzflächenbereich ein! Erstaunlicherweise sind die gemessenen Schallgeschwindigkeiten nicht größer als jene des DGEBA. Erwartet wurde durchaus, dass aufgrund des hohen Angebotes und der Interdiffusion beider Edukte in Grenzflächennähe eine schnelle Polymerisation stattfinden würde. Ein möglicher Einfluss von lokalen Temperaturerhöhungen auf die Schalleigenschaften kann ausgeschlossen werden, weil die chemische Reaktion insgesamt extrem langsam erfolgt.



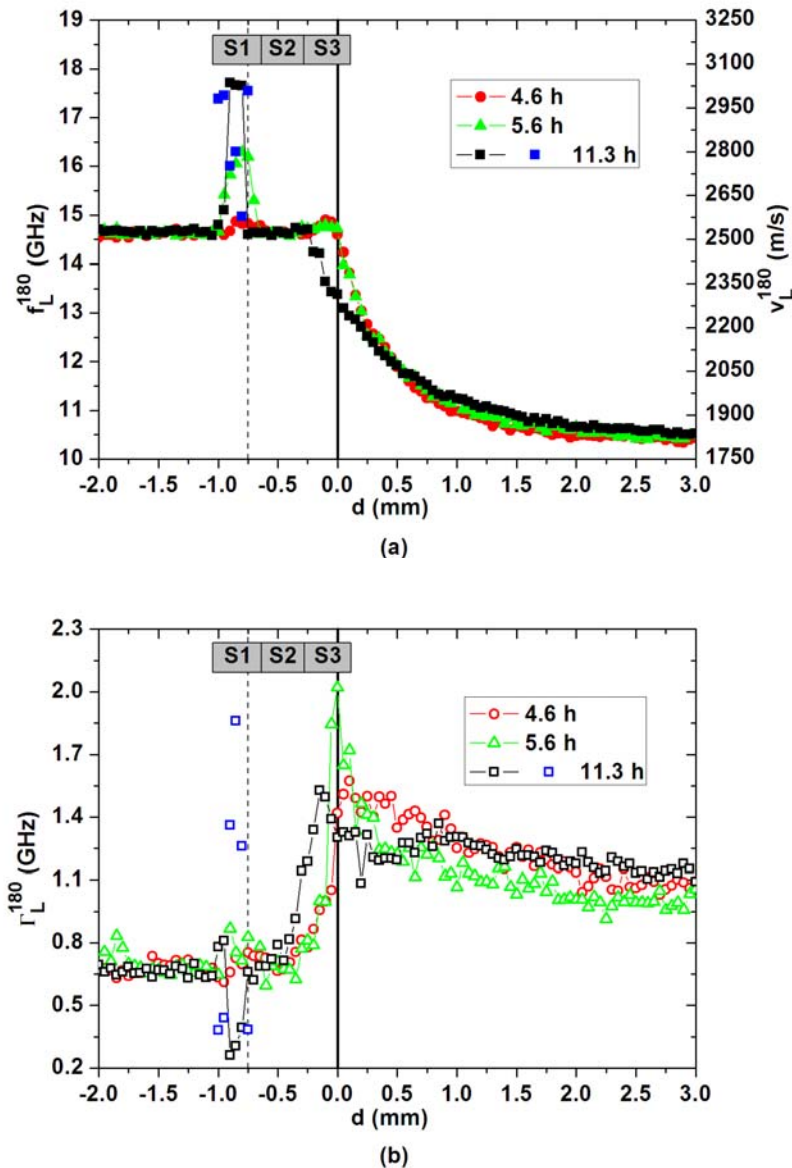
**Abb. 6.2.** Räumlich-zeitliche Entwicklung der Hyperschalleigenschaften während der ersten vier Stunden in der Nähe der ursprünglichen Grenzfläche bei  $d = 0$  mm. (a) Schallfrequenz  $f_L^{180}$  / Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$ , (b) Schalldämpfung  $\Gamma_L^{180}$ .

Die in Abbildung 6.2 dargestellten Schallgeschwindigkeitsprofile können in drei Bereiche aufgeteilt werden: jenem des DGEBA's, jenem des DETAs und einer makroskopischen akustischen Interphase zwischen den beiden. Unterhalb der ursprünglichen Phasengrenze, im DGEBA-reichen Gebiet ist überhaupt keine Modifikation der Schallgeschwindigkeit des DGEBA's erkenntlich. Demnach gibt es hier keinerlei Anzeichen für Polymerisationsprozesse.

Nur die Dämpfung zeigt eine leichte Erhöhung in einem 0.5 mm breiten Bereich dicht an der Phasengrenze was auf einen geringen Transport von DETA nach unterhalb der ursprünglichen Phasengrenze hinweist. Es sei daran erinnert, dass sich DGEBA bei Raumtemperatur im Hyperschalldämpfungsgebiet auf der Seite des slow motion regimes befindet. Durchs Eindringen von wenigen DETA Molekülen in den DGEBA-reichen Bereich wird die Viskosität dieser Flüssigkeit und damit die Hintergrunddämpfung leicht verringert. Das unterschiedliche Dämpfungsverhalten von DGEBA und DETA wurde in Abschnitt 4.6 diskutiert.

Laut Abbildung 6.2 entwickelt sich die makroskopische Interphase im DETA-reichen Bereich schneller als im DGEBA-reichen Bereich. Nach 3.7 h hat die makroskopische Interphase eine Breite von ca. 2.5 mm erreicht. Die räumlich-zeitliche Entwicklung des Hyperschalldämpfungsmaximums verhält sich konsistent zur jener der Schallgeschwindigkeit; im Laufe der Zeit wird das Dämpfungsmaximum niedriger, breiter und schiebt tiefer in den DETA-reichen Bereich hinein. Die maximale Dämpfung wird übrigens immer für eine Schallfrequenz  $f_L^{180}$  von ungefähr 12.5 GHz beobachtet, wofür zurzeit eine Erklärung fehlt.

Die in der makroskopischen Interphase stetig und monoton abfallende Schallgeschwindigkeitsprofile lassen, bei aller Vorsicht auf einen hauptsächlich diffusiv gesteuerten Transportprozess von DGEBA Molekülen ins DETA gegen die Gravitation schließen. Der Anstieg der Schallgeschwindigkeit und Schalldämpfung wird nicht alleine als Folge der Mischung von DGEBA und DETA angesehen, denn eine solche Interpretation würde einer meßbare Abnahme der Schallgeschwindigkeit in der DGEBA-reichen Zone implizieren. Hinzu kommt die Wirkung der Polymerisation: unter Berücksichtigung der großen Reaktionsgeschwindigkeiten von gut gemischten Epoxidproben mit hohem DETA Überschuss (siehe Abschnitt 5.1.1), werden in der makroskopischen Interphase schnell Reaktionsprodukte erzeugt, welche in DETA gelöst sind. Die Reaktionsprodukte sind chemisch kompatibler mit beiden Edukten, was deren Mischbarkeit und damit die Wahrscheinlichkeit zur chemischen Reaktion erhöht. Die vergleichsweise sehr hohe Schalldämpfung deutet an, dass die Strukturrelaxationszeiten der neu gebildeten molekularen Strukturen höher als jene des DETAs im GHz Frequenzbereich sind. Die zeitliche Abnahme der  $\Gamma_L^{180}$ -Werte an der ursprünglichen Phasengrenze wird der Bildung größerer molekularer Aggregate zugeordnet, deren Strukturdynamik langsamer ist.



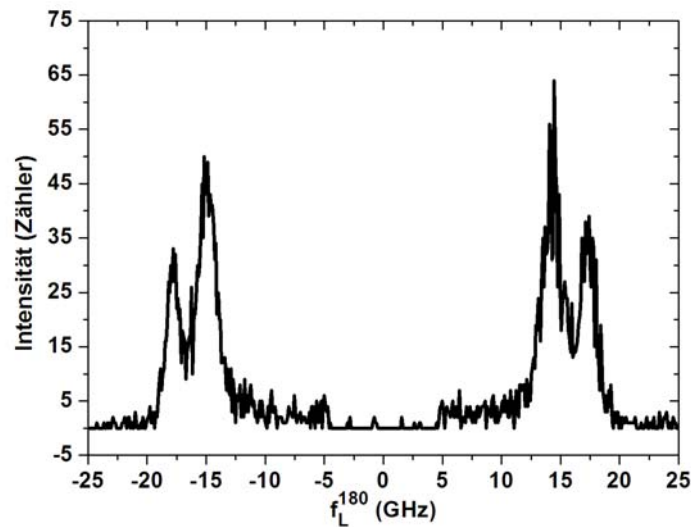
**Abb. 6.3.** Räumlich-zeitliche Entwicklung der Hyperschalleigenschaften der akustischen Interphase zwischen 4.6 und 11.3 Stunden. (a) Schallfrequenz  $f_L^{180}$  / Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$ , (b) Schalldämpfung  $\Gamma_L^{180}$ . Blaue Quadrate: Daten des weniger intensiven Phonons. Letztere wurden der Übersichtlichkeit wegen in Abbildung 4.14 weggelassen.

Für noch spätere Messzeiten werden weitere Arten von Transportprozessen beobachtet. Laut Abbildung 6.3 hat sich oberhalb der ursprünglichen Grenzfläche nach 4.6 h nichts qualitativ geändert. DGEBA Moleküle scheinen weiterhin nach oben zu diffundieren und die fortschreitende Polymerisation erhöht dort die Schallgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Erniedri-

gung der Dämpfung. Hingegen ist das Verhalten im DGEBA-reichen Bereich wesentlich spannender. Ab 4.6 h wächst bei  $d \sim -0.8$  mm ein Schallgeschwindigkeitspeak S1 (siehe Abbildung 6.3) der während über sechs Stunden ansteigt. Nach 11.3 h hat er seine maximale Höhe von ca. 3000 m/s erreicht, die glasartigem Epoxid entspricht. Die niedrige Schalldämpfung von ungefähr 0.25 GHz bis 0.4 GHz entspricht der akustischen Hintergrunddämpfung von Festkörpern und stimmt somit mit dem völligen Verlust der Strukturodynamik des Glasbildungsprozesses überein. Die in S1 beobachteten Schallgeschwindigkeiten liegen deutlich über allen, die den transienten und endgültigen Strukturen des gut gemischten Epoxides (100/61) entsprechen! Mit anderen Worten, im geschichteten Epoxid (100/61) entstehen Strukturen, die nie im gut gemischten Referenzmaterial beobachtet werden.

Für sechs Positionen des Streuvolumens werden zwei longitudinal polarisierte akustische Phononen beobachtet (schwarze und blaue Quadrate in Abbildung 6.3). Zum besseren Verständnis dieses Sachverhaltes wird in Abbildung 6.4 das nach 11.3 h, bei  $d = -0.75$  mm aufgenommene Brillouinspektrum gezeigt. Im Streuvolumen liegen eindeutig zwei morphologisch unterschiedliche Bereiche vor, deren akustische Eigenschaften voneinander abweichen. Des relativ geringen Frequenzunterschiedes beider Linien wegen kann es sich bei den zusätzlichen Phononenlinien nicht um Scherphononen handeln. Dies wurde polarisationsoptisch bestätigt. Demgemäß ist die Probe in der Schicht S1 nicht nur in der vertikalen Richtung inhomogen, sondern auch in der horizontalen Ebene entlang des Laserstrahls. Den Schalleigenschaften entsprechend liegen in diesen sechs Streuvolumina sowohl gelierte, als auch glasartige Epoxidmorphologien vor. Wie das in Abbildung 6.4 gezeigte Brillouinspektrum verdeutlicht, ist im Streuvolumen bei  $d = -0.75$  mm das hochfrequente Phonon weniger intensiv. Die Information der Intensität wird zusätzlich zur Lage und Breite der beiden Phononen farblich festgehalten: die Daten des weniger intensiven longitudinal polarisierten akustischen Phonons sind in blau dargestellt. Falls die beiden morphologisch unterschiedlichen Bereiche ähnliche Streuquerschnitte besitzen, deutet die geringere Phononenintensität auf einen kleineren Volumenanteil dieses Materials im Streuvolumen hin. Die Lage der akustisch unterschiedlichen Bereiche kann mittels der angewendeten Rastertechnik natürlich nicht innerhalb des Streuvolumens festgelegt werden.





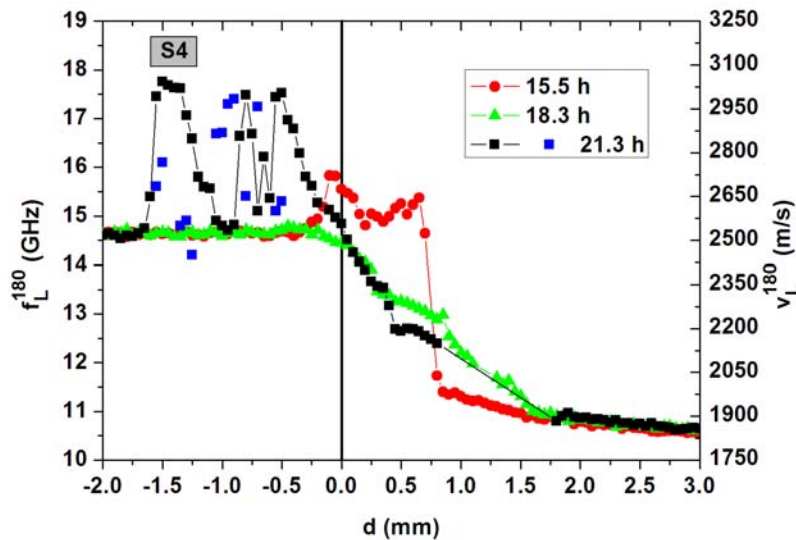
**Abb. 6.4.** Brillouinspektrum aufgenommen an der Position  $d = -0.75$  mm nach 11.3 h. Die Rayleigh Linie wurde aus technischen Gründen unterdrückt.

Wirklich erstaunlich ist, dass gerade oberhalb dieses inhomogenen Bereiches in der Schicht S2 die Schallgeschwindigkeit und Dämpfung von reinem DGEBA gemessen werden. Der erhebliche Transport von DETA Molekülen in die Schicht S1 hat dementsprechend nicht diffusiv über die gesamte Fläche der Grenzschicht bei  $d = 0$  mm stattgefunden! Insofern muss DETA über Konvektionskanäle innerhalb des DGEBA-reichen Bereiches nach S1 transportiert worden sein, die sich seitlich des abgetasteten Bereiches befinden. Die Existenz derartiger Konvektionskanäle wurde in der Literatur bisher nicht behandelt und könnte sich dementsprechend auf das Verständnis der Polymerisation von Epoxiden auswirken. Die Konvektionskanäle implizieren das Auftreten von entmischten Volumina aus DETA im DGEBA-reichen Bereich! Die verantwortlichen Triebkräfte sind bisher weitgehend unbekannt. Offenbar können derartige Konvektionskanäle morphologische Inhomogenitäten innerhalb einiger Stunden, also vergleichsweise schnell, an unvorhersagbaren Stellen in  $d < 0$  mm verursachen. Entsprechende Konvektionsprozesse wurden nie im DETA-reichen Bereich beobachtet.

Die Verringerung der Schallgeschwindigkeit mit gleichzeitiger Erhöhung der Dämpfung in die Schicht S3 zwischen 4.6 h und 11.3 h beruht auf einem vermutlich diffusiv gesteuerten Eindringen von DETA. Da DGEBA sich auf der Seite des slow motion regimes befindet, deutet die angestiegene Schalldämpfung auf eine Verkürzung der Strukturrelaxationszeit bezüglich jener



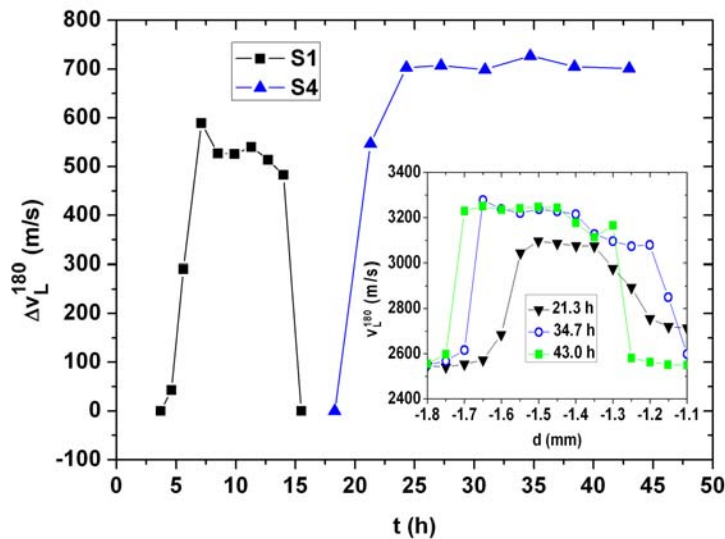
des DGEBA hin. Aus den (hier nicht gezeigten) Brillouinspektren ergibt sich, dass die hohen Verluste oberhalb von  $d = 0$  mm auf akustischen Inhomogenitäten beruhen, deren räumliche Dimensionen unterhalb der Phononenwellenlänge liegen und somit nicht aufgelöst werden können.



**Abb. 6.5.** Räumlich-zeitliche Entwicklung der Hyperschallfrequenz  $f_L^{180}$  und Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$  zwischen 15.5 h und 21.3 h. Blaue Quadrate: Daten des weniger intensiven Phonons.

Laut Abbildung 6.5 ist vier Stunden später der Schallgeschwindigkeitspeak S1 bei  $d \sim -0.8$  mm gänzlich verschwunden! Dort liegen wieder die Eigenschaften von DGEBA vor. Die erhöhten Schallgeschwindigkeiten bei  $d \sim 0$  mm deuten an, dass die im Bereich S1 entstandenen inhomogenen Strukturen wahrscheinlich nach oben transportiert wurden oder dass zumindest größere Aggregate in der Probe den Ort gewechselt haben. Es kann zurzeit bloss spekuliert werden, inwiefern diese ehemals teils gelierten und teils glasartigen Bereiche gequollen und zersetzt wurden. Dass eine partielle Zersetzung von glasartigem Epoxid durch DETA im Laufe mehrerer Stunden prinzipiell möglich ist, wurde von Dr. U. Müller (Universität Luxemburg) anhand einer ein Millimeter dicken Epoxidplatte überprüft. Nach 18.3 h liegen in den Streuvolumina nirgends mehr Morphologien vor, deren Schallgeschwindigkeiten größer als jene des DGEBA sind.

Laut Abbildung 6.5 baut sich innerhalb der relativ kurzen Zeitspanne von drei Stunden ein gänzlich neues Hyperschallprofil auf einer Breite von fast zwei Millimetern unterhalb der ursprünglichen Grenzfläche auf. In mehreren Streuvolumina werden wiederum zwei Phononen gemessen, was auf inhomogene, teils gelierte und teils glasartige Strukturen hinweist. Es steht außer Frage, dass die Transportprozesse in der geschichteten Probe äußerst komplex sind und offensichtlich im Laufe der Zeit und in Abhängigkeit des betrachteten Gebietes variieren. Die Transportprozesse können in keinem Falle rein diffusiv sein. Das Zusammenspiel dieser Prozesse führt zur beobachteten inhomogenen Strukturbildung, wobei die gelierten und glasartigen Strukturen zusätzlich Transportbarrieren bilden. Wahrscheinlich beruht die nach über vier Stunden stattfindende deutliche Verlangsamung der Strukturbildung für  $d > 0$  mm auf diesen Transportbarrieren, da der eher diffusiv gesteuerte Transport von DGEBA ins DETA-reiche Gebiet durch sie fast unterbunden wird.



**Abb. 6.6.** Zeitliche Entwicklung der Höhe des Schallgeschwindigkeitspeaks  $\Delta v_L^{180}$  im Vergleich zu  $v_{DGEBA}^{180} = 2565$  m/s für die Schichten S1 und S4. Eingefügte Untergraphik: Räumlich-zeitliche Entwicklung der Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$  der Schicht S4. Die Werte des zweiten Phonons werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die eingefügte Untergraphik in Abbildung 6.6 verdeutlicht diese Betrachtungsweise anhand der Genese der glasartigen Schicht S4, welche während 20 h dokumentiert ist. Erstaunlicherweise verbreitert sich diese glasartige Schicht hauptsächlich am unteren dem

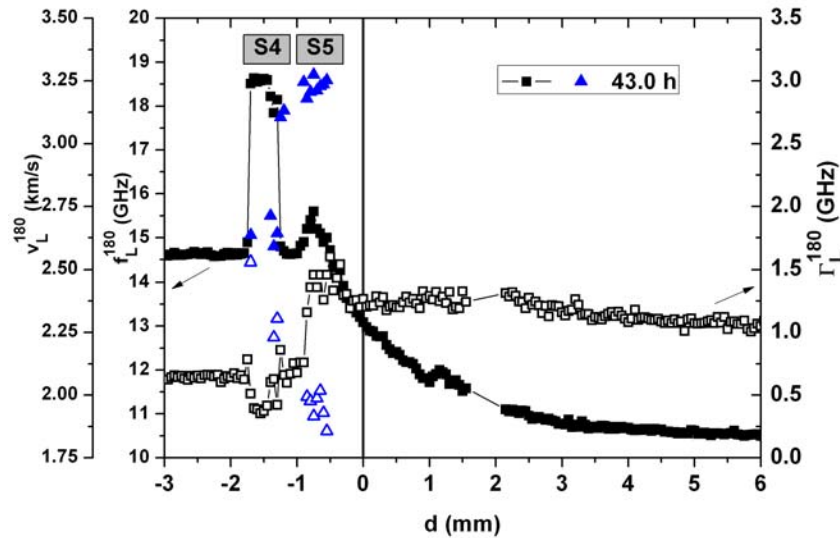
DGEBA zugewandten Rand von  $-1.6\text{ mm}$  nach  $-1.75\text{ mm}$ . Wie die Photoserie 6.8 belegt, ist die Verschiebung des unteren Randes wirklich auf Wachstum und nicht auf ein Verbiegen der Schicht zurückzuführen. Da laut Abbildung 6.5 und 6.7 unterhalb von S4 reines DGEBA vorliegt, müssen DETA Moleküle im glasartigen Epoxidnetzwerk gelöst sein und zu dessen unterem Rand hin diffundieren, bevor sie an dieser Stelle mit DGEBA Molekülen reagieren. Der räumlich ziemlich scharf abgegrenzte untere Rand der Schicht S4 zeigt, dass hier verglastes Epoxid ohne gelierte Zwischenphase auf flüssiges DGEBA stößt. Die Schicht S4 scheint wie eine einseitig durchlässige Barriere zu wirken durch die der Transport von DETA Molekülen möglich und jener von DGEBA Molekülen unmöglich ist. Ansonsten dürfte, wie in Abbildung 6.7 nach 43 h dokumentiert oberhalb von S4 kein reines DGEBA oder geliertes Epoxid vorkommen.

Wegen des Nichtgleichgewichtscharakters der ablaufenden Prozesse und der Unvorhersagbarkeit der Lage der Konvektionskanäle besitzt die Strukturbildung dieser geschichteten Probe chaotische Züge. Wie die Abbildung 6.6 verdeutlicht, entstehen die glasartigen Epoxidstrukturen im Laufe von drei bis fünf Stunden, was laut Unterkapitel 5.1.1 typische Polymerisationszeiten für gut gemischte Epoxide sind. Durch DETA ausgelöste Quellungsprozesse könnten im Falle der inhomogenen, geschichteten Probe zu einer begrenzten Lebensdauer von einigen Stunden der glasartigen Epoxide führen. Inwieweit die hier gebildeten Strukturen sich grundsätzlich von jenen der gut gemischten Epoxide unterscheiden, bleibt offen.

Das in Abbildung 6.7 dargestellte Schalleigenschaftsprofil wurde 43 h nach der Schichtung von DETA auf DGEBA aufgenommen. Das hochgradig unregelmäßige Profil beweist, dass auch nach diesen in Bezug auf die Polymerisationszeit von gut gemischten Proben langen Zeiten offensichtlich kein homogener, stabiler Zustand, sondern eine hochkomplexe inhomogene Nichtgleichgewichtsstruktur aus flüssigen, gelierten und glasigen Phasen besteht.

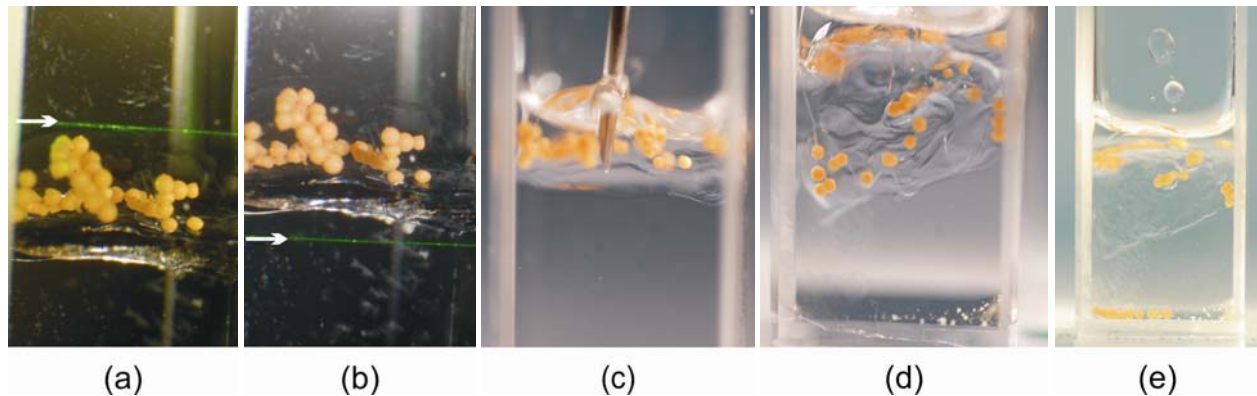
Oberhalb der ursprünglichen Phasengrenze werden modifizierte Hyperschalleigenschaften in einem ca. fünf Millimeter breiten Bereich gemessen. Das seit der ersten Messung beobachtete, in vertikaler Richtung gradientenartige Schallgeschwindigkeitsprofil das vermutlich auf einem Konzentrationsgradienten von teilweise gelierten Epoxidstrukturen, die von DETA gequollen sind, beruht, bleibt also qualitativ während der zwei Tage bestehen. Die Abwesenheit von Doppelphononen in diesem Gebiet beweist, dass hier keine lateralen Inhomogenitäten mit deutlich abweichenden Schalleigenschaften oberhalb der Längenskala von  $300\text{ nm}$  vorhanden sind. Das Rühren mit einer Nadel in diesem Küvettenbereich nach der Beendigung des Brillouin

Experimentes bestätigt, dass die statische Viskosität des Materials leicht höher ist als jene des DETAs.



**Abb. 6.7.** Räumliche Entwicklung der Hyperschallfrequenz  $f_L^{180}$  / Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$  (gefüllte Symbole) und der Dämpfung  $\Gamma_L^{180}$  (offene Symbole) nach 43 h. Blaue Dreiecke: Daten des weniger intensiven Phonons.

Unterhalb von  $d = 0$  mm werden nach 43 h zwei inhomogene, als S4 und S5 bezeichnete Schichten beobachtet. Die Schallgeschwindigkeit des intensiven Phonons der Schicht S5 ist leicht größer als jene von DGEBA, so dass der Hauptbestandteil dieser Schicht aus leicht geliertem Epoxid besteht. Wie die blauen Datenpunkte in Abbildung 6.7 zeigen, befindet sich auch etwas härteres, vermutlich glasartiges Material in diesen Streuvolumina. Diese Argumentation wird sowohl durch das Verhalten der Schalldämpfung, als auch durch die Photoserie 6.8 unterstützt. Auf den Photos 6.8(a) und 6.8(b) sind die strukturellen Inhomogenitäten deutlich erkennbar. Zur Überprüfung der mechanischen Konsistenz und der Dimensionen der größtenteils gelierten Schicht S5, wurden nach Abschluss der Brillouin Messung bräunliche Zirkoniumoxiddügelchen mit einem mittleren Durchmesser von 0.5 mm in die Küvette vorsichtig eingefüllt. Der in den Photos 6.8(a) und 6.8(b) durch einen weißen Pfeil gekennzeichnete Laserstrahl befindet sich bei der Position  $d = 2.65$  mm, beziehungsweise  $d = -2.85$  mm. Offensichtlich ist die Oberfläche der gelierten Schicht sehr korrigiert, so dass in Abhängigkeit der lateralen Koordinate recht unterschiedliche Profile der Schalleigenschaften existieren müssen.



**Abb. 6.8.** Nach ca. 45 h aufgenommene makroskopische Interphase, auf der sich bräunliche Keramik-Kugeln befinden. Der grüne Laserstrahl, gekennzeichnet durch die weißen Pfeile, befindet sich bei Position (a) 2.65 mm, (b) -2.85 mm; (c) eine Nadel steht auf der Schicht S4; (d) und (e) wegen der zerstörten Schicht S4 hängen die Kugeln in der gelierten Struktur oder sind auf den Küvettenboden gefallen.

Die Schicht S4 besteht hauptsächlich aus glasigem Epoxid, vor allem am oberen Rand kommt zusätzlich geliertes Epoxid vor. Die Mitte dieser Schicht besteht auf einer Breite von ca. 0.3 mm nur aus glasigem Epoxid. Mit einer Nadel wurde die mechanische Konsistenz der verschiedenen Schichten überprüft (Abbildung 6.8(c)). Offensichtlich existierte die glasige Epoxidschicht S4 über die gesamte Breite der Küvette, wobei sich die Schicht durch Ausüben von Druck mittels der Nadel vom Küvettenrand löste. Das gelierte, leicht klebrige Material der Schicht S5 wurde durch die Nadel beschädigt. In den Bildern 6.8(d) und 6.8(e) ist die aufgerissene, gelierte Struktur über der glasigen, schief hängenden Epoxidplatte deutlich sichtbar. Im unteren Küvettenbereich liegt tatsächlich flüssiges DGEBA, anstatt vernetztem Epoxid vor, da die Keramik-Kugeln schnell auf den Küvettenboden gefallen sind.

Aufgrund des unvorhersagbaren Charakters der Strukturbildung können mehrere gleichartig geschichtete Proben aus DGEBA und DETA zu gegebenem Zeitpunkt sehr unterschiedliche Strukturen und möglicherweise auch Phasen ausbilden. Es ist unplausibel, dass in der eben beschriebenen Probe nach noch längerer Zeit ein ähnliches Netzwerk wie im gut gemischten Epoxid derselben Zusammensetzung (100/61) entsteht. Eher vorstellbar ist, dass die Epoxidplatte S4 nach noch längeren Zeiten so dick wird, dass sie auch den Transportprozess von

DETA zunehmend unterbindet. Vom Standpunkt des thermodynamischen Gleichgewichtes aus entsteht in der anfangs geschichteten Probe ein langlebiger, metastabiler Zustand, der mit jenem der gut gemischten Referenzprobe (100/61) wenig zu tun hat. Damit kommen wir auf die Frage zurück, inwiefern die obige Interpretation der Transport- und Strukturbildungsprozesse des geschichteten DGEBA's und DETAs auf gut gemischte Epoxide derselben Edukte übertragen werden kann. Man darf wohl davon ausgehen, dass qualitativ die in den Schichten auftretenden strukturbildenden und -vernichtenden Prozesse auch für die gut gemischten Epoxide relevant sind. Über die Stärke dieser Einflüsse kann natürlich keine Aussage getroffen werden. Entmischungsprozesse in gut gemischten Epoxidansätzen, wie in Abschnitt 4.4 und [75] beschrieben, können durch eine leichte Wasserkontamination des DETAs gefördert werden.

## Kapitel 7

# Die isostrukturellen Nichtgleichgewichtsphasenübergänge der Epoxid/Siliziumdioxid Nanokomposite aus Sicht der generalisierten Cauchy Relation

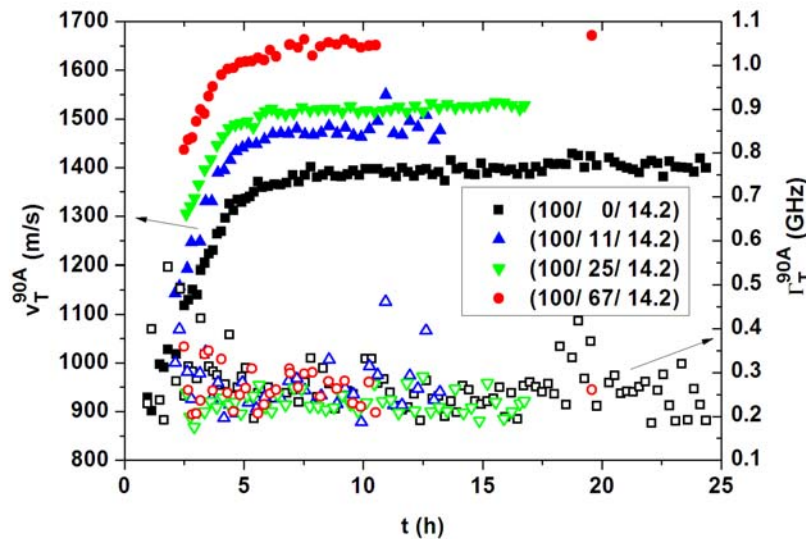
### *7.1 Einfluss der Siliziumdioxid Nanopartikel auf den hochfrequenzgeklemmten Schermodul während der Netzbildung*

Wie in Kapitel 2 dargelegt, sind der Sol/Gel Übergang und der Glasübergang beide isostrukturelle Phasenübergänge, die durch das Auftreten oder einen erheblichen Anstieg der statischen Schersteifigkeit charakterisiert sind. Da das Verhalten der statischen Schersteifigkeit zumindest am Übergang vom flüssigen in den Gelzustand (siehe Kapitel 1 und 2) schwer messbar ist, liegt die Frage nahe, ob sich diese Anomalien im experimentell leichter zugänglichen hochfrequenzgeklemmten Schermodul niederschlagen. Unsere Arbeitsgruppe hat schon vor längerer Zeit klargestellt, dass sich während der Vernetzung reiner Epoxide der zeitliche Verlauf des brillouinspektroskopisch erfassten longitudinalen Moduls und des Schermoduls an beiden isostrukturellen Übergängen nicht anomal verhält [16, 23]. Laut Abschnitt 5.1.3 und [26] wirken sich Siliziumdioxid Nanopartikel ebenfalls nicht im Sinne von Phasenübergangsanomalien des longitudinalen Moduls  $c_{11}(t)$  in den Nanokompositen aus.

Wegen des Volumenschrumpfs des Epoxides während der Polymerisation ist es nahe liegend, dass mechanische Eigenspannungen, die um die starren Siliziumdioxidpartikel herum aufgebaut werden die beiden isostrukturellen Phasenübergänge beeinflussen. Dieser Aspekt soll im Folgenden an der zeitlichen Entwicklung der Hochfrequenzschermoduln überprüft werden. In Abbildung 7.1 sind die zeitlichen Entwicklungen der transversalen Schallgeschwindigkeit  $v_T^{90^\circ}(t)$  und der transversalen Schalldämpfung  $\Gamma_T^{90^\circ}(t)$  für die Polymerisation der in Kapitel 5.1.2 eingeführten drei mit Siliziumdioxid Nanopartikel gefüllten Epoxide und das



Referenzepoxid (100/14.2) dargestellt. In Einklang mit den in Abschnitt 5.1.3 vorgestellten longitudinalen Schallgeschwindigkeiten steigen die transversalen Schallgeschwindigkeiten bis zur nach ungefähr sechs Stunden einsetzenden Sättigung stark an. Der Füllgrad an Nanopartikel erhöht erwartungsgemäß die transversale Schallgeschwindigkeit der Nanokomposite. Wegen der schwachen opto-akustischen Kopplung von Siliziumdioxid im Vergleich zu Epoxid wird für größere Füllgrade die Erfassung der transversalen Schallgeschwindigkeiten zunehmend schwieriger. Nach den ersten drei Stunden der Vernetzung können die Schallgeschwindigkeiten als endgültig hochfrequenzgeklemt betrachtet werden (siehe Abschnitt 3.4.2). Im Rahmen des Fehlerbalkens verlaufen alle Schallgeschwindigkeitskurven qualitativ ähnlich. Folglich ist kein Einfluss von mechanischen Eigenspannungen im Sinne von Anomalien an beiden isostrukturellen Übergängen der Nanokomposite ersichtlich: die sicherlich vorhandenen Eigenspannungen wirken sich also auf die isostrukturellen Phasenübergänge nicht dementsprechend aus, dass sie die beiden hochfrequenzgeklemtten elastischen Moduln durch sichtbare Anomalien verändern.

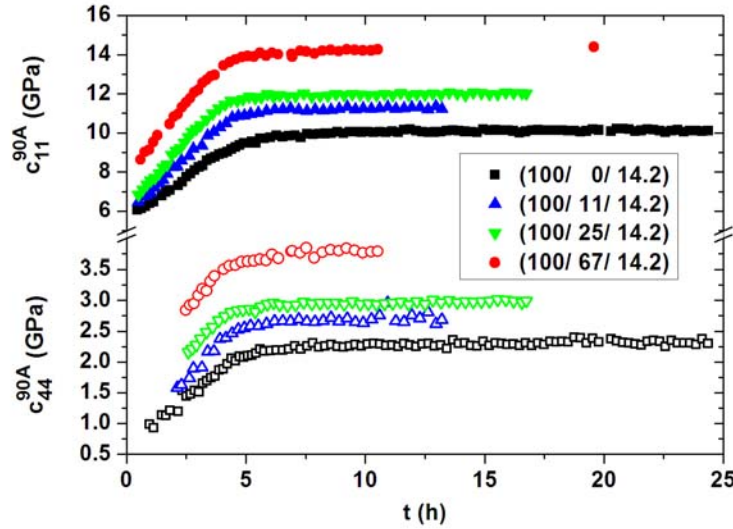


**Abb. 7.1.** Zeitliche Entwicklung der transversalen Schallgeschwindigkeiten  $v_T^{90A}(t)$  und Schalldämpfungen  $\Gamma_T^{90A}(t)$  während der Polymerisation dreier Siliziumdioxid gefüllter Epoxide RN/H und des Referenzepoxides bei  $(298 \pm 0.2) \text{ K}$ .

Die mittels der Dichte (siehe Abschnitt 5.1.3) und den Schallgeschwindigkeiten berechneten longitudinalen und transversalen Moduln der vier Proben sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Die größere Streuung der Datenpunkte der Schermoduln folgt aus den üblicherweise



geringeren Pockels Koeffizienten [102] der transversalen Schallwellen im Vergleich zu den longitudinalen.



**Abb. 7.2.** Zeitliche Entwicklung der longitudinalen Moduln  $c_{11}^{90A}(t)$  und Schermoduln  $c_{44}^{90A}(t)$  während der Polymerisation dreier Siliziumdioxid gefüllter Epoxide RN/H und des Referenzepoxides bei  $(298 \pm 0.2)$  K.

## 7.2 Generalisierte Cauchy Relation

Im Folgenden wird die spannende Frage untersucht ob sich die generalisierte Cauchy Relation als zusätzlicher mechanischer Indikator für die isostrukturellen Nichtgleichgewichtsphasenübergänge in Epoxid/Siliziumdioxid Nanokompositen eignet.

Die klassische Cauchy Relation liefert im Rahmen der Elastizitätstheorie Hinweise auf spezielle Festkörpereigenschaften [98-100]. Die Zahl der unabhängigen elastischen Moduln des elastischen Tensors vierter Stufe, beziehungsweise der  $6 \times 6$  Matrix in Voigt Notation wird durch die Symmetrie des betrachteten Kristalls bestimmt [98-102]. Die klassischen Cauchy Relationen besagen, dass unter zusätzlichen Bedingungen, die die lokale Symmetrie und die Anharmonizität des Kristalls betreffen sich die Zahl unabhängiger Moduln verringert [98, 100]. Die Reduktion der Zahl unabhängiger Moduln kommt durch zusätzliche Beziehungen zwischen den elastischen Moduln zustande. Diese zusätzliche Beziehungen werden im Folgenden als klassische Cauchy Relationen bezeichnet. Für Kristalle kubischer Symmetrie gibt es bloß eine derartige Cauchy

Relation,  $c_{12} = c_{44}$ , welche die Zahl der unabhängigen Moduln von drei auf zwei herabsetzt, welche sich aber von der Isotropiebedingung unterscheidet [98].

Für amorphe Festkörper wurden Cauchy Relationen grundsätzlich ausgeschlossen, da sich die Voraussetzungen für die klassische Cauchy Relation auf kristalline Eigenschaften beziehen [100]. Die linear elastischen Eigenschaften isotroper amorpher Festkörper werden aufgrund ihrer Symmetrie durch zwei unabhängige elastische Moduln bestimmt. Basierend auf Argumenten der Hydrodynamik berechneten Zwanzig und Mountain in den sechzigern Jahren des vergangenen Jahrhunderts für hochfrequenzgeklemmte einfache Flüssigkeiten eine so genannte generalisierte Cauchy Relation  $c_{11}^{\infty} = 3 \cdot c_{44}^{\infty} + A^{ZM}(T, p, \dots)$ , wobei  $T$  für die Temperatur,  $p$  für den Druck und „ $\infty$ “ für die Klemmung des Moduls bei hohen Frequenzen steht [150]. Da der Parameter  $A^{ZM}(T, p, \dots)$  von allen möglichen äußeren Variablen abhängt, bringt diese Beziehung in der Tat keine Reduktion der Zahl unabhängiger Moduln mit sich. Es sei darauf hingewiesen, dass der Vorfaktor „3“ beim Schermodul eine rechnerische Folge der makroskopischen Isotropie ist.

Mit diesem Hintergrundwissen erscheint es umso erstaunlicher, dass von der eigenen Arbeitsgruppe kürzlich generalisierte Cauchy Relationen  $c_{11}^{\infty} = 3 \cdot c_{44}^{\infty} + A$  mit einem konstanten  $A$  für strukturelle Gläser, Nanokeramiken und hochfrequenzgeklemmte Flüssigkeiten experimentell entdeckt wurden [16, 23-28]. Zusätzlich zu diesen Materialklassen wurden von anderen Gruppen auch generalisierte Cauchy Relationen für metallische Gläser beobachtet [151-155]. Der Cauchy Parameter  $A$  ist dabei eine materialabhängige Konstante. Die elastischen Moduln können aufgrund verschiedener physikalischer oder chemischer Einflüsse, oder treibenden Kräften, wie der Temperatur und dem chemischen Umsatz verändert werden. Die Hauptbotschaft der generalisierten Cauchy Relation besteht darin, dass bloß ein unabhängiger elastischer Modul für einen isotropen Festkörper oder eine hochfrequenzgeklemmte Flüssigkeit existiert falls der Cauchy Parameter für das betreffende Material einmal bestimmt wurde! In anderen Worten, bei Kenntnis von  $A$  eines gegebenen elastisch isotropen Materials kann für verschiedenste Temperaturen aus dem Wert des longitudinalen Moduls auf den Schermodul geschlossen werden. Als mögliche Parameter, die bei geltender generalisierten Cauchy Relation die elastischen Moduln verändern, wurden bis jetzt die Temperatur [16, 23-25, 27, 152, 155], der chemische Umsatz [16, 23, 25-28, 151-153], die Zusammensetzung von Harz und Härter in Epoxiden [23, 27] und der Nanopartikelfüllgrad von amorphem DGEBA [27] festgehalten. Infolgedessen kann der generalisierten Cauchy Relation zu Recht eine gewisse Universalität zugesprochen werden.

Nichtgleichgewichtsprozesse können sich auf die generalisierte Cauchy Relation unterschiedlich auswirken: während bei der Polymerisation von Epoxiden und Polyurethanen und beim Tempern von metallischen Gläsern diese Beziehung gültig bleibt, wird sie bei starkem thermischen Nichtgleichgewicht gebrochen [24]. Auf diesem Hintergrund wird im Folgenden die Gültigkeit der generalisierten Cauchy Relation im Falle der Polymerisation von Epoxid/Siliziumdioxid Nanokompositen für die zwei Variablen „chemischer Umsatz“ und „Nanopartikelgehalt“ untersucht.

Der Cauchy Parameter  $A$ , der experimentell fast ausschließlich positive Werte annimmt [16, 23-28, 151-155], lässt sich zu großen Werten hin durch einfache Betrachtungen eingrenzen. Aufgrund der Stabilitätsbedingungen für hochfrequenzgeklebte Flüssigkeiten müssen sowohl  $c_{11}^{\infty}$  als  $c_{44}^{\infty}$  größer als null sein. Bei gültiger generalisierten Cauchy Relation bedeutet dies:  $A < c_{11}^{\infty}(T, u, \dots)$  für alle Variablen Temperatur  $T$ , chemischer Umsatz  $u$ , usw. Infolgedessen besitzen elastisch weiche Materialien eher kleine Cauchy Parameter, von typischerweise zwei bis vier GPa. Hingegen kann der Cauchy Parameter größere Werte annehmen für unter den aufgezählten Voraussetzungen stets hart bleibenden Proben. Der Cauchy Parameter einer nanokristallinen Keramik aus Ceriumoxid beträgt 45 GPa [27], jene von metallischen Gläsern sind von derselben Größenordnung [154, 155].

Die physikalische Bedeutung des Cauchy Parameters  $A$  ist weniger klar. In früheren Publikationen der Arbeitsgruppe wurde spekuliert, ob diese Größe möglicherweise mit dem Unterschied zwischen der lokalen Asymmetrie der Elementareinheiten und der globalen isotropen Symmetrie zusammenhängt [28]. Die Elementareinheiten sind hierbei wie üblich in der Polymerphysik auf nanoskopischen Dimensionen definiert [1]. In Flüssigkeiten und Polymernetzwerken besitzen die Elementareinheiten häufig niedrigere Punktsymmetrien als die isotrope. Im Folgenden wird eine statistische Orientierungsverteilung von Elementareinheiten kubischer Symmetrie betrachtet. Im Rahmen der klassischen Festkörpermechanik werden die elastischen Moduln  $c_{12}^{\text{kub}}$  und  $c_{44}^{\text{kub}}$  der Elementareinheiten als unabhängig angesehen, was folgendermaßen beschrieben werden kann:

$$c_{12}^{\text{kub}} = c_{44}^{\text{kub}} + A(T, p, \dots). \quad (7.1)$$

Falls der Parameter A jedoch unabhängig von der Temperatur T, dem Druck p, etc. ist, ergibt sich:

$$c_{12}^{\text{kub}} = c_{44}^{\text{kub}} + A, \quad (7.2)$$

so dass beide elastische Moduln in gleicher Weise von T, p, etc. abhängen:

$$\frac{\partial c_{12}^{\text{kub}}}{\partial T} = \frac{\partial c_{44}^{\text{kub}}}{\partial T}, \quad \frac{\partial c_{12}^{\text{kub}}}{\partial p} = \frac{\partial c_{44}^{\text{kub}}}{\partial p}, \text{ etc.} \quad (7.3)$$

Bei Berücksichtigung der Formel (7.2) führt die Orientierungsmittelung der kubischen Elementareinheiten zu den elastischen Moduln  $c_{11}^{\text{iso}}$  und  $c_{44}^{\text{iso}}$  der makroskopisch isotropen Probe:

$$c_{11}^{\text{iso}} = (3c_{11}^{\text{kub}} + 6c_{44}^{\text{kub}} + 2A)/5, \quad (7.4)$$

$$c_{44}^{\text{iso}} = (c_{11}^{\text{kub}} + 2c_{44}^{\text{kub}} - A)/5. \quad (7.5)$$

Da die Isotropiebedingung  $c_{12}^{\text{iso}} = c_{11}^{\text{iso}} - 2c_{44}^{\text{iso}}$  für die makroskopisch isotrope Probe gilt, folgt aus dieser einfachen Modellvorstellung (Gleichungen (7.4) und (7.5)) unmittelbar die generalisierte Cauchy Relation:

$$c_{11}^{\text{iso}} = 3 \cdot c_{44}^{\text{iso}} + A. \quad (7.6)$$

Die Formel (7.5) führt zusammen mit der Isotropiebedingung zu:

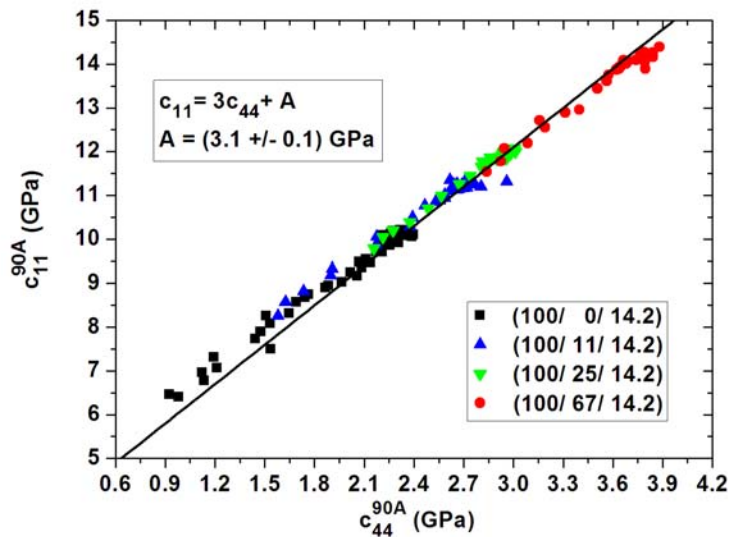
$$c_{12}^{\text{iso}} = c_{44}^{\text{iso}} + A. \quad (7.7)$$

Laut den Gleichungen (7.2), (7.3), (7.6) und (7.7) wird im Falle der kubischen Symmetrie der Elementareinheiten eine generalisierte Cauchy Relation beobachtet falls die elastischen Moduln  $c_{12}^{\text{iso}}$  und  $c_{44}^{\text{iso}}$  und jene der Elementareinheiten  $c_{12}^{\text{kub}}$  und  $c_{44}^{\text{kub}}$  dieselbe Abhängigkeit von den äußeren Parametern T, p, usw. besitzen. Somit kann der Wert des Cauchy Parameters A auf die Eigenschaften der elastischen Tensoren der Elementareinheiten zurückgeführt werden.

Zu ähnlichen Ergebnissen führen Berechnungen, die an einer makroskopisch isotropen Probe, bestehend aus Elementareinheiten mit hexagonaler Symmetrie durchgeführt wurden [156]. Allgemein scheinen für makroskopisch isotrope Materialien generalisierte Cauchy Relationen mit der Steigung drei aufzutreten, falls in Analogie zu Gleichung (7.3) Identitäten oder Proportionalitäten zwischen den Ableitungen der elastischen Tensorkomponenten bezüglich der treibenden Parameter bestehen. Die Identitäten oder Proportionalitäten betreffen jene elastischen Moduln, die prinzipiell durch klassische Cauchy Relationen verknüpft sein könnten.

In Abbildung 7.3 ist der longitudinale Modul in Abhängigkeit des Schermoduls für das Referenzepoxid und die drei Epoxid/Siliziumdioxid Nanokomposite dargestellt, wobei nur die hochfrequenzgeklemmten Werte aufgetragen sind. Für jede Probe gilt im Rahmen des Fehlers

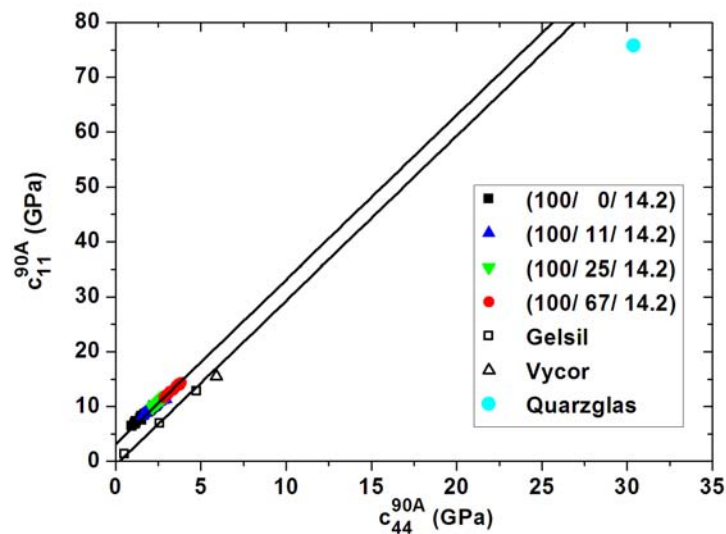
eine generalisierte Cauchy Relation. Daraus folgt unmittelbar, dass sich die oben diskutierten mechanischen Eigenspannungen während der Polymerisation in dieser Darstellung nicht bemerkbar machen. Aus der linearen Beziehung zwischen beiden Moduln wird geschlossen, dass die Eigenspannungen offenbar nicht zur Brechung der elastischen Isotropie der Nanokomposite führen. Die Universalität der generalisierten Cauchy Gleichung spiegelt sich für diese Materialien darin wider, dass im Rahmen des Fehlerbalkens keine Anzeichen für den Sol/Gel Übergang und insbesondere für den chemisch induzierten Glasübergang erkennbar sind. Indirekt wirkt sich der Glasübergang natürlich auf die Verteilung der Datenpunkte auf der Geraden aus: bei zeitlich äquidistant aufgenommenen Datenpunkten kommt es zu einer Punkthäufung am Ende der Polymerisation.



**Abb. 7.3.** Darstellung der generalisierten Cauchy Relation während der Polymerisation des reinen Epoxides (100/0/14.2) und dreier Siliziumdioxid gefüllter Epoxide.

Wirklich erstaunlich ist die Tatsache, dass der  $c_{11}(c_{44})$ -Kurvenverlauf für die vier Proben durch dieselbe Gleichung, das heißt, mit dem gleichen Cauchy Parameter A beschrieben wird! Je nach Partikelfüllgrad der Nanokomposite könnten durchaus unterschiedliche Cauchy Parameter auftreten. Dies gilt insbesondere, wenn man berücksichtigt, dass entsprechend der obigen Berechnung die elastischen Moduln der Elementareinheiten den Wert des Cauchy Parameters A bestimmen. Wieso speziell am Glasübergang die elastischen Moduln der Partikel nicht den Wert des Cauchy Parameters beeinflussen, ist zurzeit unklar.

Mit Abbildung 7.3 wird die Gültigkeit der gleichen generalisierten Cauchy Relation für die Polymerisation und für die Variation des Nanopartikelfüllgrades für die betrachteten Nanokomposite bestätigt. Falls der Cauchy Parameter A einmal für das ausreagierte reine Epoxid bestimmt ist, lassen sich erstaunlicherweise die Schermoduln der Nanokomposite während der Polymerisation einfach aus deren longitudinalen Moduln abschätzen – unabhängig vom Partikelfüllgrad! Diese Unabhängigkeit des Cauchy Parameters A vom Partikelfüllgrad, der hier immerhin maximal 25 Volumenprozent beträgt, ist besonders erstaunlich nach Betrachtung der Polymerisation unterschiedlich zusammengesetzter Polyurethane, die durchaus variierende Cauchy Parameter aufweisen.



**Abb. 7.4.** Vergleich der generalisierten Cauchy Relation während der Reaktion der Nanokomposite und der porösen Quarzgläser Vycor und Gelsil mit dem Datenpunkt für reines Quarzglas [157]. Alle elastischen Moduln wurden bei Raumtemperatur bestimmt.

Offen ist, ob eine generalisierte Cauchy Relation mit dem gleichen Cauchy Parameter für höhere Partikelfüllgrade gültig bleibt, beispielsweise bis in die Nähe der Perkolationsschwelle der amorphen Siliziumdioxid Nanopartikel. Mit Epoxid gefüllte poröse Quarzgläser stellen adäquate Untersuchungsobjekte für Siliziumdioxid Nanopartikel oberhalb der Perkolationsschwelle dar. Bis jetzt konnten leider nur die elastischen Moduln mehrerer ungefüllter poröser Quarzgläser der Sorten Vycor und Gelsil mit einer steigenden Porosität zwischen 30 % und 78 % untersucht werden [26]. Wie Abbildung 7.4 verdeutlicht, bilden ihre elastische Moduln in Abhängigkeit der Porosität des Quarzglases in der generalisierten Cauchy Darstellung eine Gerade mit dem Cauchy

Parameter  $A = (-0.7 \pm 0.4) \text{ GPa}$ . Die elastischen Moduln des inorganischen, unporösen Quarzglases [157] liegen bei Raumtemperatur viel höher als alle anderen und keineswegs auf der generalisierten Cauchy Geraden der Nanokomposite. Folglich gilt die generalisierte Cauchy Beziehung nicht für jeden Partikelfüllgrad des Nanokomposites. Interessanterweise befinden sich die Absolutwerte der elastischen Moduln der porösen Gläser viel dichter an jenen der organischen Epoxidgläser als an jenen des inorganischen Quarzglases. Dies mag als Hinweis darauf gewertet sein, dass die vorliegenden Nanopartikel nicht alleine aus reinem Quarzglas bestehen, sondern eine Beschichtung und damit eine spezifische nanoskopische Interphase besitzen. Unabhängig davon werden auch reale Nanopartikel ohne Beschichtung keineswegs homogen sein sondern dimensionsbedingt eigene Interphasen haben.





## Kapitel 8

### Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum zwischen Dezember 2006 und Juli 2009 ganz vorwiegend am Laboratoire de physique des matériaux an der Universität Luxemburg angefertigt. Die Infrarot Spektroskopie wurde ausschließlich am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen in Polymeren (Universität des Saarlandes) unter Leitung von Prof. Dr. W. Possart durchgeführt. Durch Hilfe der Firma Anton Paar OptoTec (Seelze, Deutschland) und insbesondere von Dr. M. Ostermeyer wurden die Messungen der optischen Rotation an der Gelatine ermöglicht.

Der Titel der vorliegenden Dissertation umreißt die Komplexität der Thematik. Diese Arbeit setzt sich mit grundlegenden physikalischen Fragestellungen im Umfeld von chemischer Vernetzung, Strukturbildung und isostrukturellen Phasenübergängen von Epoxiden und Epoxid-basierten Nanokompositen, in unterschiedlicher Entfernung vom Gleichgewicht auseinander. Diese Nähe zu technologisch relevanten Materialien und zu technologischen Problemen hat bewirkt, dass der sonst in der physikalischen Forschung gerne beschrittene Weg einer Beschränkung auf präzise definierte und isolierte Fragestellungen und darauf angepasste, meist anwendungsferne idealisierte Modellsysteme nicht möglich war. Die Komplexität der bei der chemischen Vernetzung beteiligten Strukturbildungsprozesse und das vergleichsweise rudimentäre Wissen über diese Vorgänge hat eine Reihe von nicht geplanten Zusatzuntersuchungen erfordert. Diese haben weitere hochinteressante Ergebnisse geliefert, die allerdings zum Teil nicht auf der Hauptlinie dieser Dissertation liegen. Hierzu zählen die Studien zum thermisch induzierten Sol/Gel Übergang in Kaisers Glyzeringelatine und zur Strukturbildung in DETA/Wasser Mischungen.

Die Untersuchung des physikalischen Sol/Gel Übergangs der Gelatine hat einerseits gezeigt, wie groß die Zeitkonstanten während des Gelbildungsprozesses werden können und andererseits, wie dicht stabile und metastabile Phasen in multikomponentigen Gelbildnern beieinander liegen können.

Die Studien der DETA/Wasser Mischungen haben völlig überraschend ergeben, dass die unterschiedlichen Stufen der Strukturbildung dieser polaren Zweikomponentenflüssigkeit sich in der Schallgeschwindigkeit und dem Brechungsindex stark abweichend auswirken. Es wurde außerdem offensichtlich, dass die qualitative Gültigkeit der Lorentz-Lorenz Gleichung in komplexen Flüssigkeiten ihre Grenzen hat. Allerdings eignet sich diese Beziehung auch bei solchen Flüssigkeiten zur sinnvollen Schätzung der Massendichte.

Die Ergebnisse dieser Dissertation haben bestätigt, dass die zeitliche Entwicklung von Suszeptibilitäten in Folge der Polymerisation und der sie begleitenden isostrukturellen Phasenübergänge häufig keine Informationen hinsichtlich Letzteren liefern. Dagegen hat die vergleichende Modul-Dichte Darstellung für das untersuchte Epoxid und einige Nanokomposite einen klaren Hinweis auf die Existenz des Sol/Gel Überganges geliefert. Im Gegensatz dazu hat die Nichtgleichgewichtspolymerisation weder im Epoxid, noch in den Epoxid/Siliziumdioxid Nanokompositen einen Bruch der generalisierten Cauchy Relation bewirkt. Hinter diesem Ergebnis steht die begründete Vermutung, dass das Nichtgleichgewicht während der Polymerisation hinreichend schwach ausgeprägt ist, so dass sich der longitudinale und der Schermodul in den transienten Zuständen ins Gleichgewicht zueinander einstellen können. Unklar bleibt dagegen, warum sich die Nanopartikelkonzentration nicht auf den Cauchy Parameter auswirkt.

Ein wichtiger Parameter für die Netzbildung und die sie begleitenden isostrukturellen Phasenübergänge ist die Zusammensetzung der Edukte. Ausführliche Infrarotuntersuchungen haben gezeigt, dass sich der chemisch induzierte Glasübergang durchaus empfindlich auf den Polymerisationsgrad auswirken kann, der Sol/Gel Übergang hingegen nicht messbar. Interessanterweise liefert die Auftragung des Brechungsindex gegenüber eben diesem Umsatz klare Hinweise auf beide Ereignisse – soweit sie ablaufen. Die Analyse des Brechungsindexverlaufs am Sol/Gel Übergang läßt auf die Entwicklung eines unerwarteten, kooperativen optischen Polarisierbarkeitsanteils während der Netzbildung schließen. Der Verlust dieses Anteils der optischen Polarisierbarkeit bei hohem Anteil von Nanoteilchen in Epoxid/Siliziumdioxid Nanokompositen wird auf Käfigbildung zurückgeführt: benachbarte Nanoteilchen in den Käfigwänden klemmen das voll entwickelte molekulare Netzwerk und entkoppeln es optisch vom Nachbarkäfig.

Ein weiteres spannendes experimentelles Ergebnis betrifft die in Nanokompositen überraschend aufgefundene Relevanz der Mischsequenz. Dieses Ergebnis besagt, dass es weder für das endgültige Nanokomposit, noch für seine transienten Zustände während der Polymerisation

gleichgültig ist, ob zunächst Harz und Nanoteilchen gemischt und dann unter Zugabe von Härter polymerisiert wird, oder ob das Harz zum partikelgefüllten Härter addiert wird. Dieses Ergebnis liefert ein weiteres Indiz für die Komplexität der Strukturbildung in Epoxid-basierten Nanokompositen und auf die Rolle von Nichtgleichgewichtszuständen.

Zur detaillierten Untersuchung von Strukturbildungsprozessen im Verlaufe der chemischen Netzwerkbildung wurde die Methode der Raster Brillouin Mikroskopie an geschichteten Harz-Härter Proben entwickelt. Hauptergebnisse dieser Untersuchungen sind: die Entmischungstendenzen von Harz und Härter wurden bestätigt, und Konvektionskanäle des Härters im Harz wurden als weitere mögliche Ursache für Entmischung aufgezeigt. Diese Konvektionskanäle spielen für die inhomogene Netzwerkbildung zumindest in geschichteten Systemen eine wesentliche Rolle. Es wurde nicht nur das Wachstum der Inhomogenitäten, sondern interessanterweise auch deren Zersetzung im Verlaufe der Genese des Netzwerkes beobachtet. Offensichtlich verringert die Anwesenheit von Nanopartikeln im Harz die Transportprozesse und damit die Ausbildung von Epoxidinhomogenitäten in den anfangs geschichteten Proben.

Während der Entstehung dieser Dissertation sind insgesamt fünf Publikationen mit der Verfasserin als Koautorin entstanden [29, 42, 47, 75, 93]. Bei weiteren sechs Publikationen ist die Verfasserin Erstautorin [25, 26, 44, 45, 60, 158].



## Kapitel 9

# Anhang: Strukturbildung in DETA/Wasser Mischungen

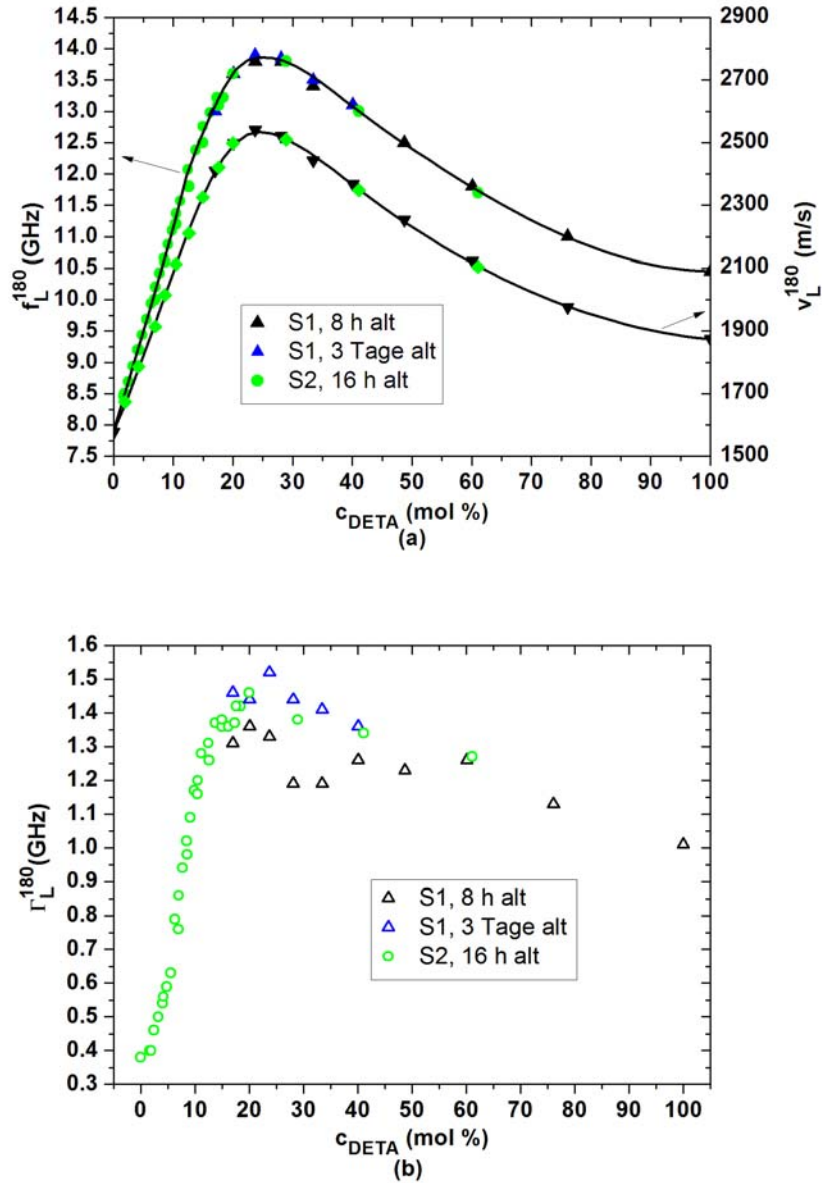
In diesem Anhang werden einige Aspekte der Transport- und Strukturbildungsprozesse und der energetischen Stabilität von langlebigen Zuständen in DETA/Wasser Mischungen dargelegt [44]. Diese Erläuterungen ergänzen insbesondere jene der Kapitel 5 und 6. Die beiden polaren Flüssigkeiten DETA und Wasser sind bei Raumtemperatur in jeder Konzentration mischbar. Die Strukturbildung dieser Flüssigkeiten wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen des Wassers und den Amingruppen des DETAs bestimmt [61, 62, 89]. Es stellt sich die Frage, welche Strukturbildungsprozesse in möglichst gut (siehe Abschnitt 9.1) oder möglichst wenig (siehe Abschnitt 9.2) gemischten DETA/Wasser Proben dominieren. Entstehen unterschiedliche langlebige Zustände oder ist die Energielandschaft von DETA/Wasser Mischungen durch ein tiefes absolutes Minimum gekennzeichnet, das unabhängig vom ursprünglichen Mischungsgrad schnell erreicht wird?

### ***9.1 Schalleigenschaften gut gemischter DETA/Wasser Mischungen***

Zwei Serien DETA/Wasser Mischungen S1 und S2, die den gesamten Konzentrationsbereich abdecken, wurden unabhängig durch Wägung hergestellt. Jede Probe betrug in etwa 30 g und wurde gut geschüttelt zur Unterstützung des molekularen Mischprozesses. Dabei war für alle Proben, die nicht gerade sehr wenig oder sehr viel DETA enthielten eine Erwärmung des Glases von mehreren Kelvin spürbar. Alle Untersuchungen fanden bei  $(295 \pm 0.5)$  K statt. Die Serie S1 wurde mittels Brillouin Spektroskopie nach ungefähr 8 h und nochmals nach drei Tagen untersucht um mögliche strukturelle Entwicklungen auf längeren Zeitskalen zu bemerken. Die zweite Serie wurde ungefähr 16 h nach Herstellung gemessen. Nach dieser Zeitdauer verhielten sich die meisten Proben merklich thixotrop [116].

**Tabelle 9.1.** Optische und akustische Daten von DETA und Wasser bei  $(295 \pm 0.5)$  K .

	$n_D$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$f_L^{180}$ (GHz)	$v_L^{180}$ (m/s)	$c_{11}^{180}$ (GPa)	$\Gamma_L^{180}$ (GHz)
DETA	1.482	0.946	10.44	1870	3.3	1.0
Wasser	1.333	0.997	7.90	1580	2.5	0.3



**Abb. 9.1.** a) Schallfrequenz  $f_L^{180}$  und Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$ , b) Schalldämpfung  $\Gamma_L^{180}$  in Abhängigkeit der DETA-Konzentration  $c_{\text{DETA}}$  in destilliertem Wasser bei  $(295 \pm 0.5)$  K . a) Die Linien stellen Interpolationen dar.

Jeder Schallfrequenzdatenpunkt von S1 und S2 aus Abbildung 9.1 wurde durch Mittelung über sechs Messungen an der entsprechenden Probe erzeugt. Die Schallgeschwindigkeiten wurden exakt berechnet mittels der Frequenzdaten und der in Abbildung 3.1 dargestellten Brechungsindizes. Abbildung 9.1(a) zeigt ein in sich konsistentes Verhalten der Lösungen, wobei die Existenz des Schallgeschwindigkeitsmaximums mit weit höheren Werten als jene des DETAs und Wassers (siehe Tabelle 9.1) höchst erstaunlich ist! Das Maximum der Schallgeschwindigkeit beträgt 2530 m/s für ungefähr 25 mol% DETA. Dieser Wert liegt 40% höher als jener, der durch eine lineare Mischungsregel erreicht wird (1780 m/s). Das Schallverhalten beruht vermutlich auf einem über Wasserstoffbrücken und Komplexbindungen gebundenem Netzwerk von DETA und Wasser Molekülen. Um Brillouinspektroskopisch als hydrodynamische Mode erfasst werden zu können, muss dieses Netzwerk mindestens räumliche Ausdehnungen im Bereich der Phononenwellenlänge, das heißt über 300 nm besitzen.

Die fast im gesamten Konzentrationsbereich gemessene hohe Dämpfung (siehe Abbildung 9.1(b)) beruht auf einer hohen statischen Viskosität und/oder Strukturrelaxationsprozessen, die zur dynamischen Viskosität im Frequenzbereich von 10 GHz beitragen. Dementsprechend muss die Hauptstrukturrelaxationszeit der neu gebildeten Strukturen in der Nähe von 0.1 Nanosekunden liegen. Aufgrund der teilweise sehr hohen Schalldämpfung kann aus den Schallgeschwindigkeitsdaten nicht auf die Konzentration des Maximums im Niederfrequenz Gleichgewichtszustand oder im hochfrequenzgeklemmten Zustand geschlossen werden.

Weiterhin zeigt die Abbildung 9.1(b), dass wie üblicherweise die Schalldämpfung empfindlicher auf die Strukturbildung reagiert als die Schallgeschwindigkeit und gleichzeitig weniger genau gemessen werden kann. Der zwischen acht Stunden und drei Tagen beobachtete systematische Anstieg der Dämpfung für die Lösungen zwischen 15 mol% und 60 mol% DETA beweist, dass diese Zusammensetzungen keinen energetisch stabilen Zustand nach 8 h erreicht haben. Über die komplexe Struktur der Wasserstoffbrücken- und komplexgebundenen Netzwerke und ihre thermodynamische Stabilität lässt sich derzeit kaum sichere Aussagen mittels Molekularakustik [89-91] treffen. Wie sich aus Abschnitt 3.3.1 ergibt, macht sich diese Art der Strukturbildung viel deutlicher in der Schallgeschwindigkeit als in der Dichte bemerkbar. Folglich betrifft sie die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen stärker als die Molekülpackung.

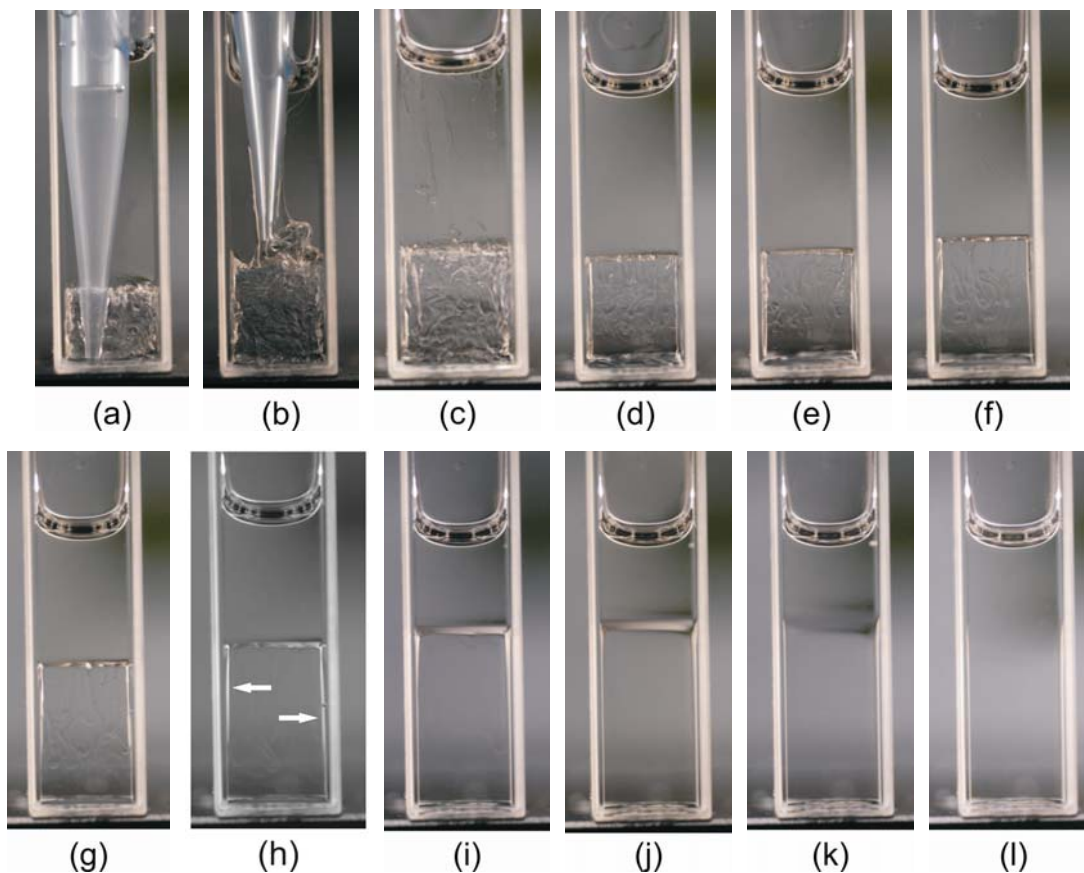
## ***9.2 Mischungsverhalten und Interphasenbildung einer DETA/Wasser Probe***

Aufgrund der leichten Mischbarkeit von DETA und Wasser gestaltet sich das Präparieren einer möglichst wenig gemischten Probe wesentlich schwieriger als im Falle der Epoxidprodukte DGEBA und DETA, welche in Abschnitt 4.6 und Kapitel 6 besprochen wurde. Zuerst wurden  $2\text{ cm}^3$  DETA in eine Glasküvette mit einer quadratischen Basis von  $1\times 1\text{ cm}^2$  und 4 cm hohen Wänden gefüllt. Wie in Abbildung 9.2 sichtbar wurde danach mittels einer Pipette das Volumen von  $1\text{ cm}^3$  destilliertem Wasser vorsichtig unter das DETA gespritzt. Dieses Volumenverhältnis von Wasser zu DETA von (2/1) entspricht der Konzentration von 25 mol% DETA. Laut Abbildung 9.1 besitzt eine homogen gemischte Probe derselben Zusammensetzung die höchste Schallgeschwindigkeit und damit ein stark ausgebildetes intermolekulares Netzwerk. Das vorsichtige Einspritzen des dichteren Wassers unter die DETA Kolonne war die einzige Methode bei der eine optische Grenzfläche über längere Zeiten erhalten blieb. Trotz vorsichtiger Manipulation konnte eine gewisse konvektive Mischung, die vor allem DETA in die wasserreiche untere Schicht transportierte nicht vermieden werden. Zwei Proben wurden nach diesem Verfahren hergestellt: eine für optische und eine für Brillouin mikroskopische Untersuchungen.

### **9.2.1 Optische Beobachtungen**

Die Probenherstellung und die zeitliche Entwicklung des Meniskus sind in Abbildung 9.2 für die Probe mit 25 mol% DETA dargelegt. Im Bild 9.2(b) wird das Zurückziehen der leeren Pipette nach dem vorsichtigen Einspritzen des Wassers festgehalten. Das Photo 9.2(c) wurde unmittelbar nach dem Entfernen der Pipette geschossen, dieser Augenblick entspricht der Startzeit des Experimentes. Die Küvette wurde zur Vermeidung von Wechselwirkungen mit der Atmosphäre geschlossen, wobei die oben in der Küvette eingeschlossene Luft die Probe bloß unwesentlich beeinflusst (siehe Abschnitt 4.4). Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung eines turbulenten Mischens nach dem Hinzufügen des Wassers findet zumindest während der ersten Stunden ein konvektiver Fluss von der oberen Flüssigkeitskolonne F2 in die untere Kolonne F1 statt. Nach 0.25 h sind immer noch leichte optische Inhomogenitäten in F1 erkennbar.



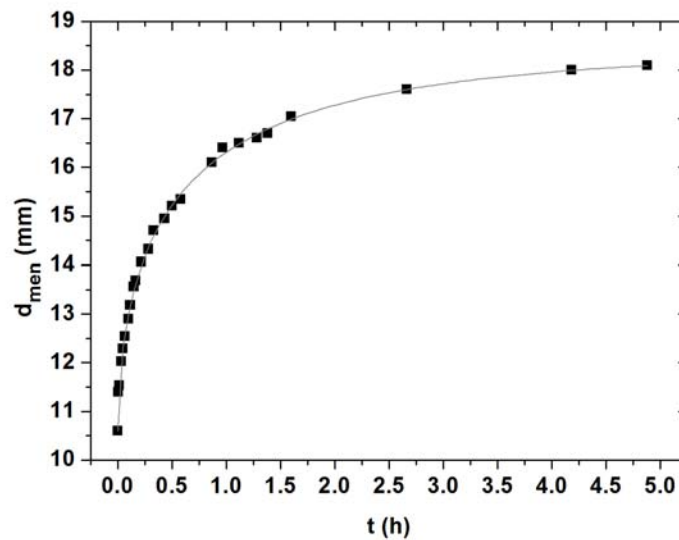


**Abb. 9.2.** (a) Spritzen des DETAs unters Wasser, (b) Zurückziehen der Pipette. Isotherme Entwicklung der Probe mit 25 mol% DETA bei  $295 \pm 0.5$  K : (c) 0 min, (d) 0.33 min, (e) 1 min, (f) 6 min, (g) 0.25 h, (h) 0.5 h, (i) 2.7 h, (j) 4.9 h, (k) 8 h, (l) 26 h. Dimensionen der Glasküvette:  $1 \times 1 \times 4$  cm<sup>3</sup>.

Die Sichtbarkeit der optischen Inhomogenitäten resultiert aus den unterschiedlichen Brechungsindizes von Wasser, DETA und denen durch sie gebildeten Assoziaten. Da eine optische Zweiphasenstruktur, beschrieben durch die Kolonnen F1 und F2 seit Beginn des Experimentes besteht scheinen sich DETA und Wasser während der ersten Momente nur teilweise in der unteren Kolonne F1 zu mischen. Jegliches DETA, das nicht schnell im eingespritzten Wasser gelöst wird, wird in der Flüssigkeitskolonne F2 nach oben gehoben. Nachdem sich die anfänglichen Turbulenzen gesetzt haben und eine klare Grenzfläche zwischen beiden Kolonnen besteht, müssen wegen der systematisch, gegenläufig variierenden Kolonnenhöhen molekulare Transportprozesse zwischen F1 und F2 stattfinden. Diese Transporte können nicht rein diffusiver Natur sein, da Konvektionskanäle entlang der Küvettenwände beide Kolonnen verbinden (siehe

weißliche Kanäle, hervorgehoben durch die Pfeile auf Photo 9.2(h)). Zweitens würde die scharfe Grenzfläche nicht über fünf Stunden lang bestehen bleiben wenn der erhebliche Massetransport alleine auf molekularer Diffusion beruhen würde.

Die optische Grenzfläche zwischen den Flüssigkeitskolonnen F1 und F2 erscheint ziemlich korrigiert nach Einspritzen des Wassers. Diese Rauigkeit der Grenzfläche nimmt im Laufe der Zeit ab und erweckt bis nach 4.9 h den Eindruck einer scharfen Grenzfläche. Die auf den Photos 9.2(i) und 9.2(j) sichtbar flachen, weißlich leuchtenden Menisken werden einem optischen Parallaxenfehler an einer total reflektierenden Grenzfläche, und nicht der Entstehung einer optischen Interphase zugeordnet. Auf den vorigen Photos wird diese Spiegelfläche wegen der hohen Oberflächenrauigkeit des Meniskus nicht beobachtet. Nach 26 h ist der Meniskus gänzlich verschwunden. Inwiefern sich die Probe nach diesem Zeitbereich im Gleichgewicht befindet, wird im nächsten Unterkapitel erläutert.



**Abb. 9.3.** Zeitliche Entwicklung der Position des Meniskus  $d_{\text{men}}(t)$ .

Die Position des Meniskus  $d_{\text{men}}(t)$  und damit die Höhe der Kolonne F1 werden durch eine vertikale Achse beschrieben, deren Nullpunkt sich am Boden der Küvette befindet. Währenddessen die relative Position des Meniskus auf 0.2 mm genau bestimmt werden kann, liegt der Absolutwertfehler bei 0.5 mm. In Abbildung 9.3 ist die räumlich-zeitliche Entwicklung des Meniskus dargestellt. Zumindest während der ersten fünf Stunden steigt das Volumen von F1 auf Kosten von F2 stetig an, so dass die DETA-Konzentration in F1 kontinuierlich zunimmt.

Dass die Höhe von F1 zu Beginn des Experimentes 10.6 mm anstatt von 10.0 mm beträgt, beruht auf dem anfänglichen turbulenten Mischen von DETA und Wasser. Solange der Meniskus erkennbar bleibt, spiegelt er also die Entwicklung des Mischprozesses wider.

Es ist erstaunlich, dass während der ersten Stunden eine optische Phasengrenze zwischen den Kolonnen F1 und F2 der beiden gut löslichen Flüssigkeiten DETA und Wasser sichtbar bleibt und die erwartete schnelle Homogenisierung ausbleibt. Trotzdem können die unerwarteten optischen Beobachtungen ansatzweise erklärt werden: nach der anfänglichen Entmischung des weniger dichten DETAs von der dichteren DETA/Wasser Mischung in F1 scheint eine langsame Lösung von DETA Molekülen in F1 zu folgen. Diese Moleküle führen nicht zu einem sichtbaren Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche, sondern lösen und verteilen sich schnell in F1. Der optische Phasenkontrast bleibt an der Grenzfläche zwischen F1 und F2 während mehr als acht Stunden erhalten bis er wegen der verschwindenden Diskontinuität der Brechungsindizes von F1 und F2 verwischt wird. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, gestaltet sich der Mischprozess allerdings bedeutend komplexer da die Molekularakustik ein stark abweichendes Bild der molekularen Transport- und Assoziationsprozesse in der DETA/Wasser Probe liefert.

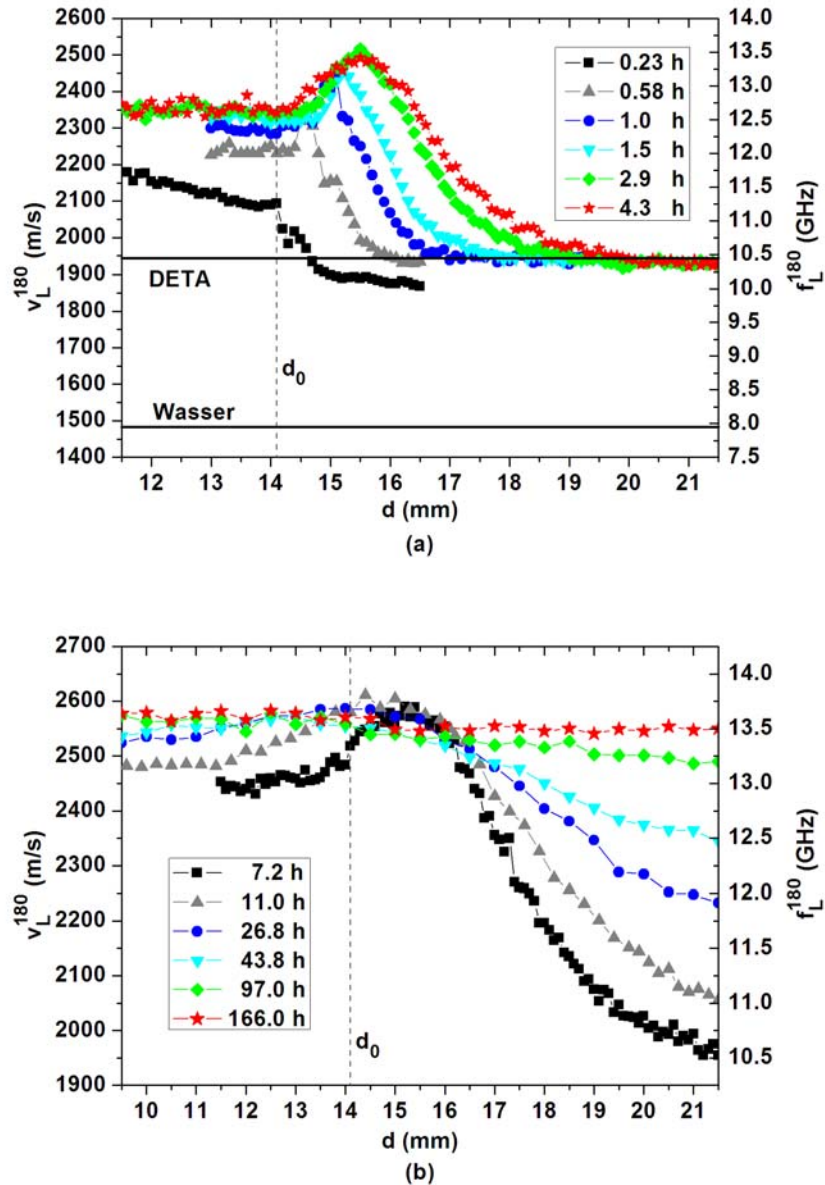
### **9.2.2 Akustische Beobachtungen**

Die räumlich-zeitliche akustische Entwicklung der Probe nach Einspritzen des Wassers unter das DETA ist in Abbildung 9.4 zusammengefasst. Erstaunlicherweise kann anhand dieser Messgrößen keine scharfe akustische Grenzfläche definiert werden, sondern eher eine mehrere Millimeter breite makroskopische Interphase. Obwohl die optischen Beobachtungen auf eine homogene Probe nach 26 h schließen lassen, scheint die räumliche Homogenität gemäß den akustischen Eigenschaften erst nach ungefähr 166 h erreicht zu werden.

Es wird angenommen, dass die offensichtlich langsam stattfindende Strukturbildung bei dem geringen Probenvolumen von  $3\text{ cm}^3$  zu einer lokal vernachlässigbaren Wärmeproduktion führt, so dass die Schalleigenschaften näherungsweise isotherm bei 295 K gemessen werden.

Die in Abbildung 9.4 dargestellten Messungen wurden mittels der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Raster Brillouin Mikroskopie durchgeführt. Wegen des schnellen anfänglichen Mischvorgangs wird der Nullpunkt der vertikalen Positionsachse nicht an der schlecht definierten

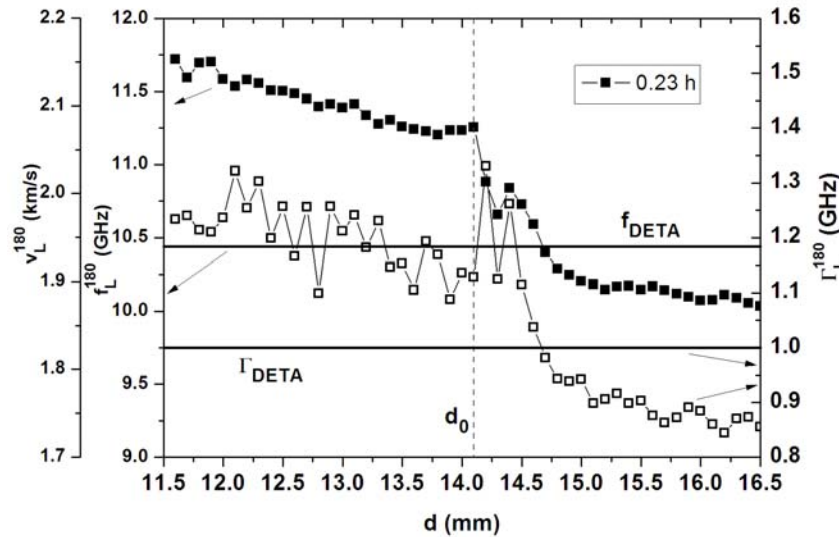
ursprünglichen Phasengrenze sondern am Küvettenboden gewählt, im Gegensatz zu den in Kapitel 4.6 und 6 diskutierten langlebigen DGEBA/DETA Grenzflächen.



**Abb. 9.4.** Räumlich-zeitliche Entwicklung der Hyperschallgeschwindigkeit/-frequenz  $v_L^{180} / f_L^{180}$  in der Nähe der Grenzfläche zwischen F1 und F2 zwischen 0.23 h und 166 h. Gestrichelte Gerade: Position  $d_0$  der größten Steigung der  $v_L^{180}$ -Kurve für das nach 0.23 h gemessene Profil. (a) Die Schallwerte für DETA und Wasser sind als horizontale Geraden angegeben.

Wie üblich in der Brillouin Spektroskopie sind die Hyperschallfrequenz und die Hyperschalldämpfung die Messgrößen; die Schallgeschwindigkeit lässt sich aus der Schall-

frequenz und dem Brechungsindex berechnen. Da der Brechungsindex der transienten Mischungszustände nicht bekannt ist, wird der molar gemittelte Brechungsindex  $n_D = 1.431$  der 25 mol% DETA Lösung für die gesamte Messung benutzt, wodurch der Fehler auf der Schallgeschwindigkeit im unteren Prozentbereich liegt. Die Schallgeschwindigkeitswerte sind somit ungenauer als die gemessenen Schallfrequenzen. Die Brillouin Mikroskopie kann auch in der Nähe des Meniskus durchgeführt werden da dieser flach verläuft (siehe Photos 9.2). Die Aufnahme jedes der 23 Brillouin Profile benötigt über 10 Minuten. Zur konsistenten Darstellung wird jedes Schalleigenschaftsprofil mit der Zeitdauer bezeichnet, die zwischen dem Einspritzen des Wassers und dem Kreuzen des Streuvolumens mit der Position  $d_0$  vergeht. Die Position  $d_0$  wurde so gewählt, dass sie für das erste Profil mit dem steilsten Abfall der  $v_L^{180}(d)$ -Kurve übereinstimmt (siehe Abbildung 9.4(a)).



**Abb. 9.5.** Räumliche Entwicklung der Hyperschallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$ /Frequenz  $f_L^{180}$  (gefüllte Quadrate) und der Dämpfung  $\Gamma_L^{180}$  (offene Quadrate) nach 0.23 h. Die horizontalen Geraden stellen die Schallfrequenz und Dämpfung des DETAs dar. Für dieses Profil gilt:  $d_0 \approx d_{men}$ .

In Abbildung 9.5 ist die Schalldämpfung des ersten Profils zusätzlich zur Schallgeschwindigkeit dargestellt. Die Messung begann bei der Position 16.5 mm in der DETA-reichen Kolonne F2. Danach wurden durch Heben des Probenröhrchens die akustischen Eigenschaften mit einer Auflösung von 0.1 mm bis in den wasserreichen Bereich bei

$d = 11.5 \text{ mm}$  gemessen. Zwischen dem abgeschlossenen Einfüllen des Wassers unter das DETA und dem Start des Brillouin Experimentes vergehen vier Minuten, das Streuvolumen befindet sich neun Minuten später bei  $d_0 = 14.1 \text{ mm}$ . Für dieses Profil sind  $d_0$  und die Position des Meniskus praktisch identisch.

Je dichter das Streuvolumen von der Kolonne F2 her an  $d_0$  rückt, umso größer fallen die Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungssteigungen aus. Zu beachten ist, dass die Schallgeschwindigkeit und –dämpfung von DETA höher liegen als jene des Wassers (siehe Tabelle 9.1). Die oberhalb von  $15.1 \text{ mm}$  gemessene Schallfrequenz von  $10.1 \text{ GHz}$  entspricht laut Abbildung 9.1 jener einer homogenen DETA/Wasser Mischung mit  $7 \text{ mol\% DETA}$ . Insbesondere da die Dämpfungen beider Flüssigkeiten signifikant voneinander abweichen ist es sehr unwahrscheinlich, dass deutlich oberhalb von  $d_0$  derart niedrige DETA Konzentrationen vorliegen. Wahrscheinlich besteht eine thermodynamisch instabile Mischung gerade in diesem Probenbereich so kurz nach dem Einfüllprozess. Wie die Experimente aus Abschnitt 9.1 beweisen, muss sich nicht sofort ein stabiles wasserstoffbrückegebundenes Netzwerk ausbilden, wenn Wasser in die DETA-reiche Kolonne dringt. Möglicherweise bilden die Wassermoleküle erstmals reine Wasserassoziate innerhalb des DETAs und stören damit die Netzwerkstruktur des wasserbrückegebundenen DETAs, was die Schallgeschwindigkeit der Lösung im Vergleich zu jener des DETAs erniedrigt. Die Anwendung einer linearen Mischungsregel zwischen den Schallfrequenzen des DETAs und Wassers, die sicherlich den dynamischen Anteil der akustischen Eigenschaften und den Nichtgleichgewichtscharakter der gebildeten Strukturen vernachlässigt, führt zu einer DETA Konzentration von ungefähr  $55 \text{ mol\%}$  oberhalb von  $15.1 \text{ mm}$ .

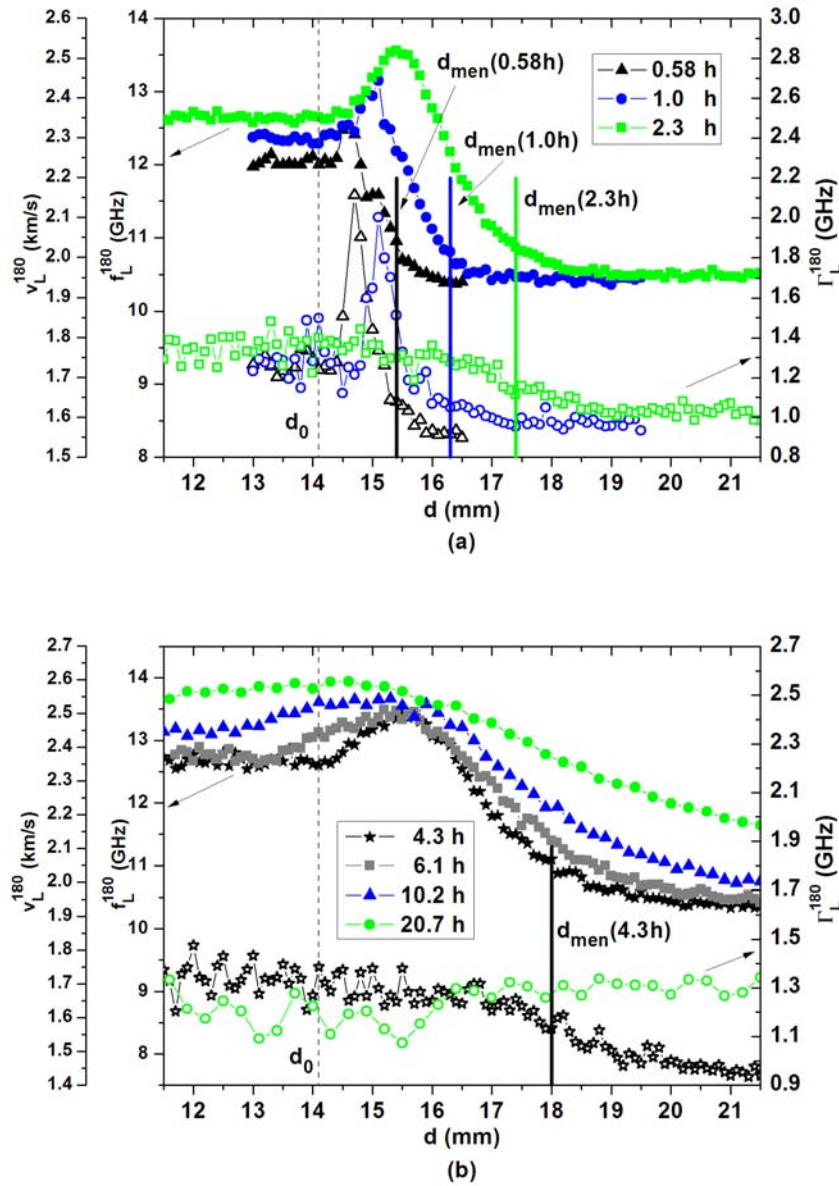
Dichter an der optischen Grenzfläche, von  $15.1 \text{ mm}$  nach  $14.1 \text{ mm}$  steigt die Schallgeschwindigkeit um  $10 \%$  an anstatt wie erwartet abzufallen. Bemerkenswerterweise sind in der wasserreichen Kolonne F1 die Werte der Schalleigenschaften größer als jene des DETAs und des Wassers! Wie in Abschnitt 9.1 dargelegt, entstehen vermutlich Netzwerkstrukturen aus langlebigen DETA-Wasser Komplexen und Wasserstoffbrückenbindungen, wobei „langlebig“ mit der charakteristischen Brillouintastzeit von ungefähr  $1 \text{ ns}$  verglichen werden muss. Die leichte Schallgeschwindigkeitszunahme für  $d < d_0$  resultiert wahrscheinlich aus der langen Aufnahmezeit des Profils im Vergleich zur Strukturentwicklung der Probe. Während dieses frühen Zeitabschnittes entstehen also ständig neue molekulare Strukturen mit höheren



Schallgeschwindigkeiten, währenddessen das Streuvolumen den wasserreichen Bereich abtastet. Die mittlere Schallgeschwindigkeit in F1 beträgt 11.4 GHz während des ersten Profils. Gemäß Abbildung 9.1 entspricht diese Schallfrequenz in F1 jener einer homogenen thermodynamisch stabilen Lösung mit einer DETA Konzentration um die 11 mol%. Dass diese Zusammensetzung in F1 ungefähr vorliegen könnte, wird durch einen Vergleich der Volumina von F1 und F2 bestätigt. Die erhöhte Schalldämpfung in F1, im Vergleich zu jener des DETAs beruht auf der höheren statischen und dynamischen Viskosität, die auch in Abschnitt 9.1 für die gut gemischten Proben beobachtet wurde.

Zusammenfassend ergibt sich, dass das nach 0.23 h gemessene Schalleigenschaftsprofil zwischen zwei relativ konstanten Werten, welche einem wasserreichen und einem DETA reichen Bereich entsprechen, variiert. Das Überganggebiet zwischen 14.1 mm und 15.1 mm wird als akustische Interphase bezeichnet. Die akustische Interphase ist vermutlich chemisch und strukturell diffus und stellt einen Übergangsbereich zwischen zwei unterschiedlich assoziierten molekularen Flüssigkeiten dar. Beachtenswert ist, dass der Meniskus während dieses Profils noch im akustischen Interphasenbereich liegt.

Wie aus Abbildung 9.6(a) ersichtlich ist, können die Profile ab 0.58 h in vier Bereiche eingeteilt werden, welche für steigende d-Werte lauten: 1) der Bereich F1 konstanter Schalleigenschaften innerhalb der ursprünglich wasserreichen Phase unterhalb von ca. 14.1 mm, 2) der Bereich F1a, in dem die Schallgeschwindigkeit und während der ersten Stunde auch die Dämpfung für steigende d-Werte zunimmt, 3) der Bereich F1b in dem sowohl die Schallgeschwindigkeit als die Dämpfung abnimmt und 4) der Bereich F2 in dem die Schalleigenschaften von DETA vorliegen. Die Bereiche F1a und F1b bilden die akustische makroskopische Interphase. Mit der Zeit verbreitert sich diese Interphase bis schließlich nach über 160 h nur noch eine einzige Phase übrig bleibt. Laut Abbildung 9.6(b) wächst das Maximum der Schallgeschwindigkeit im Laufe der Zeit und erreicht seinen höchsten Wert nach 20.7 h. Laut Abbildung 9.7 wird das Schallgeschwindigkeitsprofil des Peaks danach deutlich breiter und niedriger. Die nach 166 h angenommene Schallgeschwindigkeit im abgetasteten Probenbereich entspricht in etwa jener der homogenen, thermodynamisch stabilen Lösung derselben globalen Zusammensetzung (siehe Abbildung 9.1).



**Abb. 9.6.** Räumliche Entwicklung der Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$ /Frequenz  $f_L^{180}$  (gefüllte Symbole) und der Dämpfung  $\Gamma_L^{180}$  (offene Symbole) zwischen 0.58 h und 20.7 h. Die durchgezogenen vertikalen Geraden geben die Lage des Meniskus  $d_{men}$  zu den gegebenen Zeiten an.

Die komplexe Entwicklung der Bereiche F1, F1a und F1b ab 0.58 h wird als nächstes detaillierter beschrieben. Zwischen 0.23 h und 2.3 h steigt die Schallgeschwindigkeit in F1 erheblich an wobei sie gleichzeitig für jedes Profil räumlich konstant ist. Dieses Verhalten wird einer schnellen Erhöhung der DETA Konzentration in F1 aufgrund von hauptsächlich konvektiven Flüssen zugeschrieben. Der Abbildung 9.1 entsprechend beträgt die nach 2.3 h gemessene



Schallfrequenz in F1 von 12.5 GHz einer DETA Konzentration von ungefähr 14 mol%. Mit der Zeit wird die Konvektion zunehmend durch die steigende statische Viskosität der Flüssigkeit in F1 behindert. Nach 2.3 h erscheinen die konvektiven Transportprozesse des DETAs nach F1 dermaßen verringert, dass die Diffusion dominiert. Der schnelle Schallgeschwindigkeitsanstieg in F1 wird durch eine erhebliche Modifikation der akustischen Interphase begleitet. Nach dem ersten Profil verändert sich die Form der Interphase von eher stufenartig nach peakartig. Die Schallgeschwindigkeitsprofile der Abbildung 9.6(a) besitzen einen scharf definierten Schallgeschwindigkeitsanstieg an der Grenze zwischen F1 und F1a. Im Laufe von fast zwei Stunden verschiebt sich dieser Anstieg um nur ca. 0.5 mm nach oben, was in Einklang mit der oben behaupteten Verringerung der Konvektionsströme von DETA nach F1 steht. Gleichzeitig nehmen die Höhe und die Breite des v-Peaks zu und dessen Maximum schiebt zu höheren d-Werten. Die Form des Schallgeschwindigkeitsprofils in F1b und F2 ergibt keinerlei Hinweise auf einen konvektiven Transportmechanismus von Wasser nach oben, sondern lässt eher auf molekulare Diffusion des Wassers schließen.

Die erstaunliche Entwicklung des Schallgeschwindigkeitspeaks wird anhand der nach 1 h und 2.3 h beobachteten Maxima diskutiert. Dessen zunehmende Höhe und Verschiebung nach oben in den DETA-reichen Bereich müssen durch Diffusion von Wassermolekülen in die positive d-Richtung ausgelöst werden. Gemäß der Abbildung 9.1 entspricht das nach 2.3 h beobachtete v-Maximum bei 15.5 mm einer DETA Konzentration von ungefähr 20 mol%. Der Verlust an DETA in F1a und den darüber liegenden Bereichen wird dem vorher erörterten konvektiven Transport von DETA nach F1 zugeschrieben. Es ist erstaunlich, dass die Schallgeschwindigkeit bei der Position 15 mm zwischen 1 h und 2.3 h denselben Wert annimmt, währenddessen das v-Maximum nach oben schiebt. Voraussichtlich bleibt an dieser Stelle die DETA/Wasser Zusammensetzung ziemlich konstant bei ca. 18 mol% DETA während der betrachteten 1.3 h. Wegen der steten Diffusion von Wasser nach oben müsste diese durch den Transport von DETA nach unten, das heisst nach F1, ausgeglichen werden. Die DETA-reiche Seite des Peaks verschiebt sich um mehr als einen Millimeter nach oben, was durch eine erhebliche Diffusion von Wassermolekülen in diesen Probenbereich hervorgerufen wird.

Aus dem obigen folgt, dass die zunehmende Höhe und Breite des Peaks der Schallgeschwindigkeit auf der Diffusion von Wasser Molekülen nach oben und aus einer Kombination von Konvektion und Diffusion von DETA Molekülen nach unten beruht. Das Profil

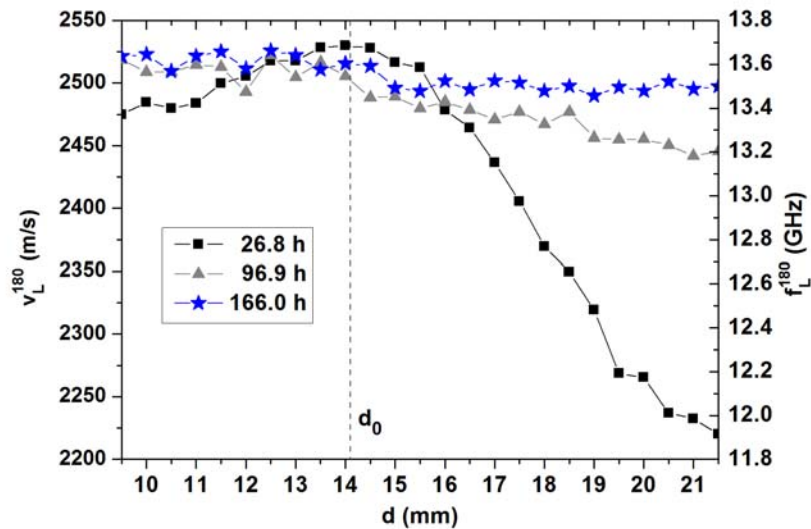
der Interphase entwickelt sich entsprechend der Reaktionskinetik, gesteuert durch die chemischen Affinitäten beider Molekülsorten. Je breiter die Interphase wird, umso stärker wirkt sie als Transportbarriere auf beide Molekülararten. Zumindest während der ersten Stunden scheint der Diffusionskoeffizient des Wassers größer als jener des DETAs zu sein. Diese Transportbarriere ist verantwortlich für die langen Zeitkonstanten der Existenz des Meniskus und der gänzlichen Homogenisierung der Probe.

Zwischen 0.58 h und 1.0 h entsteht ein ausgesprochen scharfes Verlustmaximum in der Interphase, das nach 2.3 h gänzlich verschwunden ist. Dieses Dämpfungsmaximum kann sowohl durch akustische Mie Streuung als durch Strukturrelaxationsprozesse hervorgerufen werden. Das Schallgeschwindigkeitsmaximum beruht jedoch nicht auf diesen Verlusten da die Schallgeschwindigkeit nach Verschwinden des Verlustmaximums weiter ansteigt.

Währenddessen der Meniskus zwischen 4.3 h und 6.1 h ziemlich verschwimmt, bleibt eine scharfe akustische Interphase bedeutend länger bestehen. Ab 20.7 h wird die Definition der akustischen Interphase ziemlich willkürlich, da ein zunehmend glattes  $v_L^{180}(d)$ -Profil vorliegt. Zu diesem Zeitpunkt wird die höchste Schallgeschwindigkeit von ungefähr 2600 m/s gemessen, hingegen ist die Dämpfung recht konstant im untersuchten Küvettenbereich. Die höchste Schallgeschwindigkeit liegt 77%, beziehungsweise 35% höher als die entsprechenden Werte von Wasser und DETA. Wie in Abbildung 9.7 dargestellt, verändert sich insbesondere die ursprünglich DETA-reiche Kolonne F2 während mindestens weiteren 140 h stark. Die Schallgeschwindigkeit der nach 166 h homogenisierten Probe stimmt gut mit jener der S1-Serie derselben globalen Zusammensetzung überein. Folglich sind die Transportbarrieren hinreichend durchlässig, damit ein ähnlicher Endzustand wie der thermodynamisch stabile Zustand der S1-Serie nach fast 170 h erreicht wird.

Die akustischen Untersuchungen enthüllen während der ersten fünf Stunden eine klar definierte makroskopische Interphase, die zwischen den ursprünglich DETA- und wasserreichen Phasen liegt. Die Breite der Interphase wächst mit der Zeit bis sie das ganze Probenvolumen annimmt. Auf der wasserreichen Seite ist der Rand der Interphase durch einen scharfen Steigungswechsel der Schallgeschwindigkeitskurve, der ungefähr während fünf Stunden existiert, ausgezeichnet. Auf der DETA-reichen Seite ist der obere Rand der Interphase zwischen F1b und F2 durch den Meniskus festgelegt. Der Brechungsindexsprung am Meniskus, bei gleichzeitig stetig verlaufendem Schallgeschwindigkeitsprofil, was für eine kontinuierliche Entwicklung der chemischen Zusammensetzung und der Strukturen spricht, erscheint widersprüchlich.

Bemerkenswert ist, dass die Unstetigkeit des Brechungsindex immer bei  $v_L^{180} \approx 2020$  m/s stattfindet. Möglicherweise ist dieser Schallgeschwindigkeitswert mit einer ausgezeichneten molekularen Struktur verknüpft. Beispielsweise könnte diese die Perkolationsschwelle der dipolaren Wechselwirkungen innerhalb einer Flüssigkeit, die durch ein Netzwerk von DETA/Wasser Assoziaten teilweise beschränkt ist, bilden. Ein derart ausgelöster sichtbarer Brechungsindexsprung muss sich nicht unbedingt auf die Schallgeschwindigkeit auswirken.



**Abb. 9.7.** Räumliche Entwicklung der Schallgeschwindigkeit  $v_L^{180}$ /Frequenz  $f_L^{180}$  zwischen 26.8 h und 166 h.

Ein Vergleich des räumlich-zeitlichen Verhaltens der möglichst entmischten DGEBA/DETA (siehe Abschnitte 4.6 und 6) und DETA/Wasser Flüssigkeiten offenbart, dass in beiden Systemen komplexe konvektive und diffusive Transportprozesse stattfinden. Die durch sie ausgelöste Strukturbildung wirkt sich wiederum durch Aufbau von Transportbarrieren auf die Natur der Transportprozesse aus. Ein wesentlicher Unterschied beider Probenarten besteht darin, dass im Falle des DETA/Wasser Systems die Transportbarrieren hinreichend durchlässig sind damit ein homogener stabiler Zustand nach 170 h erreicht wird. Im Falle der DGEBA/DETA Proben hindern die stark gelierten bis glasartigen Transportbarrieren die molekulare Diffusion derart, dass wahrscheinlich nie ein homogener und auf den hier betrachteten Zeitskalen von 170 h kein thermodynamisch stabiler Zustand erlangt wird.

Der Mehrwert der im Anhang beschriebenen Experimente für die Kaisers Glyzeringelatine aus Abschnitt 5.2 ist offensichtlich, da dessen aus Glycerin und Wasser bestehendes Lösungsmittel ebenfalls zu wasserstoffbrückengebundenen Assoziaten neigt. Die Analogie zu den wasserstoffbrücken- und komplexgebundenen Strukturen der DETA/Wasser Lösung ist natürlich nur von qualitativer Natur. Allerdings bestätigt die Darstellung der Schallgeschwindigkeiten als Funktion der Alkoholkonzentration von niedermolekularen Alkoholen [89] qualitativ das in Abbildung 9.1 gezeigte Maximum und damit die Präsenz von starken kohäsiven Wechselwirkungen auf welche der Hyperschall empfindlich reagiert. Die oben beschriebenen Strukturgradienten, die dadurch hervorgerufenen Transportbarrieren und die langwierige Homogenisierung der DETA/Wasser Probe lässt die beobachtete Reichhaltigkeit an langlebigen Zuständen der Kaisers Glyzeringelatine noch verständlicher erscheinen.

# Literaturverzeichnis

- [1] Bartenev G M and Zelenev J V 1979 *Physik der Polymere* (Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie)
- [2] de Gennes P G 1979 *Scaling Concepts in Polymer Physics* (London: Cornell University Press)
- [3] de Gennes P G and Prost J 1974 *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford: Clarendon Press)
- [4] Gebhardt W and Krey U 1980 *Phasenübergänge und kritische Phänomene* (Braunschweig: Vieweg)
- [5] Haken H 1983 *Synergetik. Eine Einführung. Nichtgleichgewichts-Phasenübergänge und Selbstorganisation in Physik, Chemie und Biologie* (Berlin: Springer-Verlag)
- [6] Landau L D and Lifschitz E M 1991 *Lehrbuch der theoretischen Physik V: Statistische Physik* (Berlin: Akademie Verlag)
- [7] Rao C N R and Rao K J 1977 *Phase transitions in solids: an approach to the study of the chemistry and physics of solids* (New York: MacGraw Hill)
- [8] Salje E K H 1990 *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals. An introduction for mineralogists, material scientists and physicists* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [9] Ubbelohde A R 1978 *The Molten state of matter: melting and crystal structure* (Wiley)
- [10] Zarzycki J 1982 *Les verres et l'état vitreux* (Paris: Masson)
- [11] Donth E 1992 *Relaxation and Thermodynamics in Polymers, Glass Transition* (Berlin: Akademie-Verlag)
- [12] Meyer-Ortmanns H and Reisz T 2006 *Principles of phase transitions in high-energy physics* (Singapore: World Scientific)
- [13] Kondepudi D and Progogine I 1998 *Modern Thermodynamics. From heat engines to dissipative structures* (Chichester: Wiley)
- [14] Brinker C J and Scherer G W 1990 *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (San Diego: Academic Press)
- [15] Rubinstein M and Colby R H 2003 *Polymer physics* (New York: Oxford University Press)
- [16] Krüger J K, Alnot P, Baller J, Bactavatchalou R, Dorosz S, Henkel M, Kolle M, Krüger S P, Müller U, Philipp M, Possart W, Sanctuary R and Vergnat C 2007 in *Ageing and the Glass Transition*, ed M Henkel, et al. (Berlin: Springer)
- [17] Ellis B 1993 *Chemistry and technology of epoxy resins* (London: Chapman & Hall)
- [18] Pascault J P 2002 *Thermosetting polymers* (New York: Marcel Dekker)

- [19] Lee H L and Neville K 1967 *Handbook of epoxy resins* (New York: McGraw-Hill)
- [20] Petrie E M 2006 *Epoxy adhesive formulations* (New York: McGraw-Hill)
- [21] Wautelet M 2007 *Les nanotechnologies* (Paris: Dunod)
- [22] Friedrich K, Fakirov S and Zhang Z 2005 *Polymer composites. From nano- to macro-scale* (New York: Springer)
- [23] Krüger J K, Baller J, Britz T, le Coutre A, Peter R, Bactavatchalou R and Schreiber J 2002 *Cauchy-like relation between elastic constants in amorphous materials* Physical Review B **66**
- [24] Krüger J K, Britz T, le Coutre A, Baller J, Possart W, Alnot P and Sanctuary R 2003 *Different glassy states, as indicated by a violation of the generalized Cauchy relation* New Journal of Physics **5**
- [25] Philipp M, Vergnat C, Müller U, Sanctuary R, Baller J, Possart W, Alnot P and Krüger J 2009 *Second order elasticity at hypersonic frequencies of reactive polyurethanes as seen by generalized Cauchy relations* Journal of Physics: Condensed Matter **21** 8
- [26] Philipp M, Müller U, Jiménez Riobóo R J, Baller J, Sanctuary R, Possart W and Krüger J K 2009 *Interphases, gelation, vitrification, porous glasses and the generalized Cauchy relation: epoxy/silica nanocomposites* New Journal of Physics **11**
- [27] Krüger J K, Müller U, Bactavatchalou R, Mainka J, Gilow C, Possart W, Tschöpe A, Alnot P, Rouxel D, Sanctuary R and Wetzel B 2005 *The generalized Cauchy relation as an universal property of the amorphous state* Journal de Physique IV, France **129** 45-9
- [28] Bactavatchalou R, Alnot P, Baller J, Kolle M, Müller U, Philipp M, Possart W, Rouxel D, Sanctuary R, Tschöpe A, Vergnat C, Wetzel B and Krüger J K 2006 in *Statistical physics of ageing phenomena and the glass transition*, ed M Henkel, et al. (Bristol: Institute of physics publishing) pp 111-7
- [29] Müller U, Philipp M, Bactavatchalou R, Sanctuary R, Baller J, Zielinski B, Possart W, Alnot P and Krüger J K 2008 *Chemically induced transition phenomena in polyurethanes as seen by generalized mode Grüneisen parameters* Journal of Physics: Condensed Matter **20**
- [30] Günzler H and Heise M 1996 *IR-Spektroskopie - Eine Einführung* (Weinheim: VCH)
- [31] Blythe T and Bloor D 1979 *Electrical properties of polymers* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [32] Böttcher C J F 1973 *Theory of electric polarization Vol 1: Dielectrics in static fields* (Amsterdam: Elsevier)
- [33] Schilling H 1980 *Physik in Beispielen, Optik und Spektroskopie* (Thun und Frankfurt/M: Harri Deutsch)
- [34] Lorentz H A 1880 *Über die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte* Annalen der Physik und Chemie **9** 641-65

- [35] Lorenz L V 1880 *Über die Refraktionsconstante* Annalen der Physik und Chemie **11** 70-103
- [36] Dušek K 1996 *Are cured thermoset resins inhomogeneous?* Die Angewandte Makromolekulare Chemie **240** 1-15
- [37] Possart W, Krüger J K, Wehlack C, Müller U, Petersen C, Bactavatchalou R and Meiser A 2006 *Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces* Comptes Rendus Chimie **9** 60-79
- [38] Wehlack C 2008 *PhD Thesis: Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen*. In: Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät III - Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften, (Saarbrücken, Germany: Universität des Saarlandes)
- [39] Wetzel B 2005 *PhD Thesis: Mechanische Eigenschaften von Nanokompositen aus Epoxidharz und keramischen Nanopartikeln*. In: Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik, (Kaiserslautern, Germany: Technische Universität Kaiserslautern)
- [40] Mijović J and Tsay L 1981 *Correlations between dynamic mechanical properties and nodular morphology of cured epoxy resins* Polymer **22** 902-6
- [41] Takahama T and Geil P G 1982 *Structural inhomogeneities of cured epoxy resins* Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications **3** 389-94
- [42] Sanctuary R, Philipp M, Müller U, Possart W, Jiménez Riobóo R J and Krüger J K 2009 *Space and time resolving molecular acoustics as a tool to visualize epoxy formation at a planar hardener-resin boundary* Chemical Physics Letters **476** 11-4
- [43] Sanctuary R, Philipp M, Kieffer J, Müller U, Possart W, Alnot P and Krüger J K *Trans-interfacial polymerization and transport processes in epoxy-alumina nanocomposites visualized by Brillouin microscopy* submitted
- [44] Philipp M, Collette F, Veith M, Seck P, Sanctuary R, Müller U, J K and Krüger J K 2009 *Mixing behavior and interphase formation in the diethylene triamine-water system studied by optical imaging and spatially resolved Brillouin scattering* Journal of Physical Chemistry B **113** 12655-62
- [45] Philipp M, Gervais P-C, Sanctuary R, Müller U, Baller J, Wetzel B and Krüger J 2008 *Effect of mixing sequence on the curing of amine-hardened epoxy/alumina nanocomposites as assessed by optical refractometry* Express Polymer Letters **2** 546-52
- [46] Wetzel B, Rosso P, Hauptert F and Friedrich K 2006 *Epoxy nanocomposites: Fracture and toughening mechanisms* Engineering Fracture Mechanics **73** 2375-98



- [47] Sanctuary R, Baller J, Zielinski B, Becker N, Krüger J K, Philipp M, Müller U and Ziehmer M 2009 *Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the isothermal cure of an epoxy resin* Journal of Physics: Condensed Matter **21**
- [48] Baller J, Becker N, Ziehmer M, Thomassey M, Zielinski B, Müller U and Sanctuary R 2009 *Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation* Polymer **50** 3211-9
- [49] Dudkin B N, Zainullin G G, Krivoschapkin P V, Krivoschapkina E F and Ryazanov M A 2008 *Influence of nanoparticles and nanofibers of aluminium oxide on the properties of epoxy composites* Glass Physics and Chemistry **34** 187-91
- [50] Gorbatkina Y A, G I-M V and M U y T 2007 *Adhesiveness of an epoxy oligomer filled with aluminium oxide powders* Polymer Science **49** 131-4
- [51] Guo Z, Pereira T, Choi O, Wang Y and Hahn T 2006 *Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties* Journal of Materials Chemistry **16** 2800-8
- [52] Ji Q L, Zhang M Q, Rong M Z, Wetzel B and Friedrich K 2004 *Tribological properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites* Journal of Materials Science **39** 6487-93
- [53] Zhai L L, Ling G P and Wang Y W 2007 *Effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on adhesion strength of epoxy adhesive and steel* International Journal of Adhesion and Adhesives **28** 23-8
- [54] Blackman B R K, Kinloch A J, Sohn Lee J, Taylor A C, Agarwal R, Schueneman G and Sprenger S 2007 *The fracture and fatigue behaviour of nano-modified epoxy polymers* Journal of Materials Science **42** 7049-51
- [55] Kinloch A J, Lee J H, Taylor A C, Sprenger S, Eger C and Egan D 2003 Journal of Adhesion **79** 867-73
- [56] Kinloch A J, Mohammed R D, Taylor A C, Eger C, Sprenger S and Egan D 2005 *The effect of silica nano particles and rubber particles on the toughness of multiphase thermosetting epoxy polymers* Journal of Materials Science **40** 5083-6
- [57] Johnson B B, Kinloch A J, Mohammed R D, Taylor A C and Sprenger S 2007 *Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers* Polymer **48** 530-41
- [58] Liu Y-L, Hsu C-Y, Wang M-L and Chen H-S 2003 *A novel approach of chemical functionalization on nano-scaled silica particles* Nanotechnology **14** 813-9
- [59] Rosso P and Ye L 2007 *Epoxy/Silica Nanocomposites: Nanoparticle-Induced Cure Kinetics and Microstructure* Macromolecular Rapid Communications **28** 121-6
- [60] Philipp M, Müller U, Sanctuary R, Baller J and Krüger J K 2008 *Organization versus frustration: Low temperature transitions in a gelatine-based gel* New Journal of Physics **10**
- [61] Housecroft C G and Sharpe A G 2006 *Inorganic Chemistry* (München: Pearson Studium)



- [62] Smith M B and March J 2001 *Advanced organic chemistry* (New York: Wiley-Interscience)
- [63] Gibbs J H and Di Marzio E A 1958 *Nature of the glass transition and the glassy state* Journal of Chemical Physics **28** 373-84
- [64] Adam G and Gibbs J H 1965 *On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids* Journal of Chemical Physics **43** 139-47
- [65] Krüger J K, Britz T, Baller J, Possart W and Neurohr H 2002 *Thermal glass transition beyond the Vogel-Fulcher-Tammann behavior for glass forming diglycidylether of bisphenol A* Physical Review Letters **89** 285701
- [66] Münster A 1956 *Statistische Thermodynamik* (Berlin: Springer)
- [67] Sanctuary R, Bactavatchalou R, Müller U, Possart W, Alnot P and Krüger J K 2003 *Acoustic profilometry within polymers as performed by Brillouin microscopy* Journal of Physics D: Applied Physics **36** 2738-42
- [68] Krüger J K, Possart W, Bactavatchalou R, Müller U, Britz T, Sanctuary R and Alnot P 2004 *Gradient of the Mechanical Modulus in Glass-Epoxy-Metal Joints as Measured by Brillouin Microscopy* Journal of Adhesion **80** 585-99
- [69] Krüger J K, Müller U, Bactavatchalou R, Liebschner D, Sander M, Possart W, Wehlack C, Baller J and Rouxel D 2005 in *Adhesion - Current research and applications*, ed W Possart (Weinheim: Wiley - VCH) pp 125-42
- [70] Wehlack C, Possart W, Krüger J K and Müller U 2007 *Epoxy and polyurethane networks in thin films on metals - formation, structure, properties* Soft Materials **5** 87-134
- [71] Munz M, Chung J and Kalinka G 2005 in *Adhesion - Current research and applications*, ed W Possart (Weinheim: Wiley - VCH)
- [72] Chung J, Munz M and Sturm H 2007 *Stiffness variation in the interphase of amine-cured epoxy adjacent to copper microstructures* Surface and Interface Analysis **39** 624-33
- [73] Munz M 2006 *Evidence for a three-zone interphase with complex elastic-plastic behaviour: Nanoindentation study of an epoxy/thermoplastic composite* Journal of Physics D: Applied Physics **39** 4044-58
- [74] Munz M, Sturm H and Stark W 2005 *Mechanical gradient interphase by interdiffusion and antiplasticisation effect: Study of an epoxy/thermoplastic system* Polymer **46** 9097-112
- [75] Müller U, Bactavatchalou R, Baller J, Philipp M, Sanctuary R, Zielinski B, Alnot P, Possart W and Krüger J K 2008 *Acoustic profilometry of interphases in epoxy due to segregation and diffusion using Brillouin microscopy* New Journal of Physics **10**
- [76] Roche A A, Bouchet J and Bentadjine S 2002 *Formation of epoxy-diamine/metal interphases* International Journal of Adhesion and Adhesives **22** 431-41

- [77] Aufray M and Roche A A 2007 *Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation* International Journal of Adhesion and Adhesives **27** 387-93
- [78] Krüger J K 1989 in *Optical Techniques to Characterize Polymer Systems*, ed H Bässler (Amsterdam: Elsevier)
- [79] Born M and Wolf E 1999 *Principles of Optics* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [80] Morse P M and Uno Ingard K 1968 *Theoretical Acoustics* (Princeton: Princeton University Press)
- [81] Mercier D, Rouchaud M-G and Barthés-Labrousse M-G 2008 *Interaction of amines with native aluminium oxide layers in non-aqueous environment: Application to the understanding of the formation of epoxy-amine/metal interphases* Applied Surface Science **254** 6495-503
- [82] Van Krevelen D W and Hoftyzer P J 1976 *Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure* (Amsterdam: Elsevier)
- [83] Goedhart D J 1969 In: *Gel Permeation Chromatography International Seminar* (Monaco)
- [84] Francesconi R and Ottani S 2007 *Correlation of density and refraction index for liquid binary mixtures containing polyglycols. Use of the group contributions in the Lorentz-Lorenz, Gladstone-Dale and Vogel equations to evaluate density of mixtures* Journal of Molecular Liquids **133** 125-33
- [85] Krishnaswamy R K and Janzen J 2005 *Exploiting refractometry to estimate the density of polyethylene: The Lorentz-Lorenz approach re-visited* Polymer Testing **24** 762-5
- [86] Maykut G A and Light B 1995 *Refractive-index measurements in freezing sea-ice and sodium chloride brines* Applied Optics **34** 950-61
- [87] Pacák P and Kodejš Z 1988 *Molar volumes and refractivities of highly concentrated solutions of ammonium and potassium thiocyanates in water and dimethylsulphoxide* Canadian Journal of Chemistry **66** 2244-9
- [88] Thormählen I, Straub J and Grigull U 1985 *Refractive index of water and its dependence on wavelength, temperature, and density* Journal of Physical and Chemical Reference Data **14** 933-45
- [89] Schaaffs W 1967 *Molecular acoustics* (Berlin: Springer)
- [90] Matheson A J 1971 *Molecular Acoustics* (New York: John Wiley)
- [91] Hamilton M F 1994 *New frontiers in molecular acoustics of liquids* Journal of the Acoustical Society of America **96** 3225
- [92] Matsumoto M, Saito S and Ohmine I 2002 *Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process, leading to water freezing* Nature **416**
- [93] Jiménez Riobóo R J, Philipp M, Ramos M A and Krüger J K 2009 *Concentration and temperature dependence of the refractive index of ethanol-water mixtures: influence of intermolecular interactions* European Physical Journal E **30** 19-26
- [94] Auld B A 1973 *Acoustic Fields and Waves in Solids Vol I* (New York: Wiley)

- [95] Berne J B and Pecora R 1976 *Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics* (New York: Wiley)
- [96] Krüger J K, Marx A, Peetz L, Roberts R and Unruh H-G 1986 *Simultaneous determination of elastic and optical properties of polymers by high performance Brillouin spectroscopy using different scattering geometries* Colloid and Polymer Science **264** 403-14
- [97] Krüger J K, Embs J, Brierley J and Jiménez Riobóo R J 1998 *A new Brillouin scattering technique for the investigation of acoustic and opto-acoustic properties: application to polymers* Journal of Physics D: Applied Physics **31** 1-5
- [98] Grimvall G 1986 *Thermophysical Properties of Materials* (Amsterdam: North-Holland Physics Publishing)
- [99] Landau L D and Lifschitz E M 1991 *Lehrbuch der theoretischen Physik VII: Elastizitätstheorie* (Berlin: Akademie Verlag)
- [100] Sommerfeld A 1945 *Vorlesungen über theoretische Physik Vol 2, Mechanik der deformierbaren Medien* (Leipzig: Harri Deutsch)
- [101] Ward I M 1971 *Mechanical Properties of Solid Polymers* (London: Wiley)
- [102] Nye J F 1972 *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Oxford Press)
- [103] Vacher R and Boyer L 1972 *Brillouin scattering: a tool for the measurement of elastic and photoelastic constants* Physical Review B **6** 639-73
- [104] Dieckhoff S, Brockmann W, Faupel F, Possart W and Krüger J K 2004 *Abschlussbericht des BMBF-Projektes: Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen*. Bundesministerium für Bildung und Forschung) pp 1-495
- [105] Britz T 2003 *PhD Thesis: Struktur- und Glasbildung in Epoxiden und ihren Edukten*. In: Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät II - Physik und Mechatronik, (Saarbrücken, Germany: Universität des Saarlandes)
- [106] Mahmoud M E, Soliman E M and El-Dissouky A 1997 *Metal uptake properties of polystyrene resin immobilized polyamine and formylsalicylic acid derivatives as chelation ion exchangers* Analytical Sciences **13** 765-9
- [107] Bactavatchalou R 2007 *PhD Thesis: Nanokomposite: Wirkung der lokalen Störungen auf das Materialverhalten*. In: Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät II - Physik und Mechatronik, (Saarbrücken, Germany: Universität des Saarlandes)
- [108] Flippen-Anderson J L and Gilardi R 1981 *Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)* Acta Crystallographica, Section B **37** 1433-5
- [109] Bansal P P and Ardell A J 1972 *Average nearest neighbor distances between uniformly distributed finite particles* Metallography **5** 97-111

- [110] Produktdatenblatt Degussa
- [111] Levin I and Brandon D 1998 *Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences* Journal of the American Ceramic Society **81** 1995-2012
- [112] Harrod J F 1962 *Reactions of primary amines with epoxies* Journal of Applied Polymer Science **6** 63-4
- [113] Meiser A 2009 *PhD Thesis*. In: Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät III - Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften, (Saarbrücken, Germany: Universität des Saarlandes)
- [114] Croll S G 1980 *Atmospheric gases and the hardening of an amine-cured epoxy coating* Journal of Coatings Technology **52** 65-9
- [115] Lucas P A, Clark P A, Haney R J and Kittek M R 1998 *Investigation of water spot and blush resistance of epoxy industrial floors* Journal of Protective Coatings and Linings **15** 20-7
- [116] Oswald P 2005 *Rhéophysique, ou comment coule la matière* (Paris: Belin)
- [117] Karlson P 1977 *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler* (Stuttgart: Georg Thieme Verlag)
- [118] Müller-Esterl W 2004 *Biochemie. Eine Einführung für Mediziner und Naturwissenschaftler* (München: Elsevier)
- [119] Djabourov M, Leblond J and Papon P 1988 *Gelation of aqueous gelatin solutions: I. Structural investigation* Journal de Physique, France **49** 319-32
- [120] Djabourov M, Leblond J and Papon P 1988 *Gelation of aqueous gelatin solutions: II. Rheology of the sol-gel transition* Journal de Physique, France **49** 333-43
- [121] Bower B 1997 *Ancient adhesive surfaces in Israeli cave* Science News **152** 279
- [122] Kolbe G 2004 *Gelatine in historical paper production and as inhibiting agent for iron-gall ink corrosion on paper* Restaurator **25** 26-39
- [123] Reich G 1994 *Wirkungsweise und Optimierung des Weichmacherzusatzes in Weichgelatine kapseln* Pharmazeutische Industrie **56** 915-20
- [124] Djabourov M, Bonnet N, Kaplan H, Favard N, Favard P, Lechaire J P and Maillard M 1993 *3D analysis of gelatin networks from transmission electron microscopy imaging* Journal de Physique II France **3** 611-24
- [125] Giraudier S, Hellio D, Djabourov M and Larreta-Garde V 2004 *Influence of Weak and Covalent Bonds on Formation and Hydrolysis of Gelatin Networks* Biomacromolecules **5** 1662-6
- [126] Joly-Duhamel C, Hellio D and Djabourov M 2002 *All gelatin networks: 1. Biodiversity and physical chemistry* Langmuir **18** 7208-17
- [127] Joly-Duhamel C, Hellio D, Ajdari A and Djabourov M 2002 *All gelatin networks: 2. The master curve for elasticity* Langmuir **18** 7158-66

- [128] Djabourov M, Grillon Y and Leblond J 1995 *The sol-gel transition in gelatin viewed by diffusing colloidal probes* Polymer gels and networks **3** 407-28
- [129] Maquet J, Théveneau H, Djabourov M, Leblond J and Papon P 1985 *State of water in gelatin solution and gels: An  $^1\text{H}$  n.m.r. investigation* Polymer **27** 1103-8
- [130] Courty S, Gornall J L and Terentjev E M 2006 *Mechanically induced helix-coil transition in biopolymer networks* Biophysical Journal **90** 1019-27
- [131] Gornall J L and Terentjev E M 2007 *Concentration-temperature superposition of helix folding rates in gelatin* Physical Review Letters **99**
- [132] Hellio-Serughetti D and Djabourov M 2006 *Gelatin hydrogels cross-linked with bisvinyl sulfonemethyl. 2. The physical and chemical networks* Langmuir **22** 8516-22
- [133] Huang H and Sorensen C M 1996 *Shear effects during the gelation of aqueous gelatin* Physical Review E **53** 5075-8
- [134] Belomestnykh V N, Tesleva E P and Soboleva E G 2009 *Maximal Grüneisen parameter at polymorphic transformations in crystals* Technical Physics **54** 320-2
- [135] Cui G-L and Yua R-I 2007 *Volume and pressure dependence of Grüneisen parameter  $\gamma$  for solids at high temperatures* Physica B: Condensed Matter **390** 220-4
- [136] Kaiser A B and Fulde P 1988 *Giant magnetic Grüneisen parameters in nearly ferromagnetic and heavy-fermion systems* Physical Review B **37** 5357-63
- [137] Boehler R and Ramakrishnan J 1980 *Experimental results on the pressure dependence of the Grüneisen parameter: a review* Journal of Geophysical research **85** 6996-7002
- [138] Michalski D, Swanson D R and Eckhardt C J 1996 *Elasticity, bulk modulus, and mode Grüneisen parameters of the HPTB molecular crystal: computational investigation of a clathrate precursor* Journal of Physical Chemistry B **100** 9506-11
- [139] Simon P, Carrillo-Cabrera W, Formánek P, Göbel C, Geiger D, Ramlau R, Tlatlik H, Buder J and Kniep R 2004 *On the real-structure of biomimetically grown hexagonal prismatic seeds of fluorapatite-gelatine-composites: TEM investigations along  $[001]$*  Journal of Materials Chemistry **14** 2218-24
- [140] Simon P, Schwarz U and Kniep R 2005 *Hierarchical architecture and real structure in a biomimetic nano-composite of fluorapatite with gelatine: A model system for steps in dentino- and osteogenesis?* Journal of Materials Chemistry **15** 4992-6
- [141] Lai J-Y, Lin P-K, G-H H, Cheng H-Y, Huang S-J and Li Y-T 2009 *Low bloom strength Gelatin as a carrier for potential use in retinal sheet encapsulation and transplantation* Biomacromolecules **10** 310-9

- [142] Kanayama Y, Aoki C and Sakai Y 2007 *Development of low endotoxin gelatin for regenerative medicine* Biological and Pharmaceutical Bulletin **30** 237-41
- [143] Goto A, Hondoh T and Mae S 1990 *The electron density distribution in ice Ih determined by single-crystal x-ray diffractometry* Journal of Chemical Physics **93** 1412
- [144] Dowell L G, Moline S W and Rinfret A P 1962 *A low-temperature x-ray diffraction study of ice structures formed in aqueous gelatin gels* Biochimica et Biophysica Acta **59** 158-67
- [145] Hayashi Y, Puzenko A and Feldman Y 2006 *Slow and fast dynamics in glycerol-water mixtures* Journal of Non-Crystalline Solids **352** 4696-703
- [146] Inaba A and Andersson O 2007 *Multiple glass transitions and two step crystallization for the binary system of water and glycerol* Thermochemica Acta **461** 44-9
- [147] Tyrrell H J V and Colledge R 1954 *Thermal diffusion potentials and the Soret effect* Nature **173** 264-5
- [148] Kempers L J T M 2001 *A comprehensive thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent gas, liquid or solid* Journal of Chemical Physics **115** 6330-41
- [149] Von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziertes Projekt: *Adhäsion und Vernetzung eines Modell-Epoxides auf oxidierten Aluminium- und Magnesiumoberflächen*
- [150] Zwanzig R and Mountain R D 1965 *High-frequency elastic moduli of simple liquids* Journal of Chemical Physics **43** 4464-71
- [151] Yamura H, Matsukawa M, Otani T and Ohtori N 1999 *Brillouin scattering study on the elastic properties of epoxy adhesive layer* Japanese Journal of Applied Physics **38** 3175-8
- [152] Fioretto D, Corezzi S, Caponi S, Scarponi F, Monaco G, Fontana A and Palmieri L 2008 *Cauchy relation in relaxing liquids* Journal of Chemical Physics **128**
- [153] Caponi S, Corezzi S, Fioretto D, Fontana A, Monaco G and Rossi F 2008 *Effect of polymerization on the boson peak, from the liquid to glassy phase* arXiv 0806.1486v1
- [154] Pineda E and Crespo D 2008 *Elastic properties behaviour of metallic glasses* Rev. Adv. Mater. Sci **18** 173-6
- [155] Wen P, Johari G P, Wang R J and Wang W H 2006 *Change in the vibrational properties of bulk metal glass with time* Physical Review B **73**
- [156] Müller U 2006 *PhD Thesis: Der Glasübergang als intrinsisches Phänomen*. In: Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät II - Physik und Mechatronik, (Saarbrücken, Germany: Universität des Saarlandes)
- [157] Le Parc R, Levelut C, Pelous J, Martinez V and Champagnon B 2006 *Influence of fictive temperature and composition of silica glass on anomalous elastic behaviour* Journal of Physics: Condensed Matter **18** 7507-27



- [158] Philipp M, Sanctuary R, Baller J, Zielinski B and Krüger J K 2007 in: *Beiträge zur Experimentalphysik, Didaktik und computergestützten Physik*, ed S Kolling (Berlin: Logos Verlag)